

Relações entre Teores de Metais Pesados e Características Químicas e Físicas dos Solos no Estado do Rio Grande do Norte⁽¹⁾.

Welka Preston⁽²⁾; Clístenes Williams Araújo do Nascimento⁽³⁾; Hailson Alves Ferreira⁽⁴⁾; William Ramos da Silva⁽⁵⁾; Wildson de Moraes Silva⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Parte da Tese do Doutorado da primeira autora, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE.

⁽²⁾ Doutora em Ciência do Solo, PDJ/ DEPA - Universidade Federal Rural de Pernambuco, E-mail: welkapreston@hotmail.com; ⁽³⁾ Professor DEPA - Universidade Federal Rural de Pernambuco; Universidade Federal Rural de Pernambuco; ⁽⁴⁾ Doutor em Fitopatologia, PNPd/ DEPA- Universidade Federal Rural de Pernambuco; ⁽⁵⁾ Graduando em Agronomia. Bolsista PIBIC/CNPq - Universidade Federal Rural de Pernambuco. ⁽⁶⁾ Mestrando em Ciências do Solo, DEPA- Universidade Federal Rural de Pernambuco.

RESUMO: Dentre as propriedades químicas e físicas dos solos que afetam a retenção, mobilidade e disponibilidade de metais pesados, destaque deve ser dado ao pH, CTC, teor de matéria orgânica, quantidade e o tipo de mineral da fração argila. O objetivo deste estudo foi avaliar as relações entre os teores de metais pesados e Fe, Mn, pH, CO, CTCe e frações granulométricas do solo no Estado do Rio Grande do Norte. Foram selecionados 104 locais para as amostragens de solo, e analisadas as características químicas, físicas e teores pseudototais de metais pesados. O Fe e o Mn apresentaram ampla afinidade geoquímica com todos os metais analisados. Os solos com valores de pH mais alcalinos favoreceram a precipitação dos metais na forma de carbonatos. Correlações altamente significativas e positivas foram observadas entre o CO e o Cu seguido do Pb, confirmando o alto grau de seletividade da MO por estes metais. Solos com maiores teores de silte e argila apresentaram maior poder em adsorver metais pesados.

Termos de indexação: Adsorção de metais; Solos calcários; Afinidade geoquímica.

INTRODUÇÃO

Componentes naturais de rochas e solos, os metais ocorrem normalmente em baixas concentrações, em formas pouco disponíveis, não representando riscos ao homem, animais e plantas (Lu et al., 2012). Após serem liberados das rochas pelos processos intempéricos, em razão de possuírem eletronegatividades, raios iônicos e estados de oxidação distintos, os metais pesados podem ser: precipitados ou co-precipitados com os minerais secundários, adsorvidos à superfície destes minerais (argilas silicatadas ou óxidos de Fe, Al e Mn), à matéria orgânica presente no solo, ou, ainda, complexados e lixiviados pela solução do solo (Alleoni et al., 2005).

Os solos atuam frequentemente como um filtro, tendo a capacidade de depuração e imobilização de grande parte das impurezas nele depositadas. Entretanto, esta capacidade é limitada, podendo

ocorrer alteração da sua qualidade, devido ao efeito cumulativo. A capacidade de controlar a dinâmica dos metais pesados introduzidos em cada solo depende de suas características intrínsecas. Por exemplo, dentre as propriedades do solo que afetam a retenção, mobilidade e disponibilidade de metais pesados, estão o pH, CTC, teor de matéria orgânica, quantidade e o tipo de mineral da fração argila (Matos et al., 2001).

Diante disto, o objetivo deste estudo foi avaliar as relações entre os teores de metais pesados e ferro (Fe), manganês (Mn), potencial hidrogeniônico (pH), carbono orgânico (CO), capacidade de troca de cátions efetiva (CTCe) e frações granulométricas do solo no Estado do Rio Grande do Norte.

MATERIAL E MÉTODOS

Local do estudo

A base para seleção dos 104 locais de amostragem foi o mapa exploratório de reconhecimento de solos do Estado do RN (escala 1:500.000) (Brasil, 1968) e o arcabouço geológico do RN adaptado de Medeiros et al. (2010). Este procedimento visou definir as principais classes de solos e contextos geológicos.

Cada local selecionado foi constituído por 4 repetições, sendo a repetição formada por 4 amostragens simples para formação de 1 composta, totalizando 16 amostragens simples por local de coleta, perfazendo um universo amostral de 416 amostras de solo em todo o Estado. As amostras de solo foram coletadas utilizando trados em aço inoxidável, na profundidade de 0 – 20cm, em áreas de mata nativa, e, ou em estradas secundárias, visando minimizar a influência antrópica. Os locais amostrados foram georeferenciados (GPS) e alocados conforme o mapa de distribuição dos pontos (**Figura 1**), sendo os dados plotados com auxílio de sistema de informação geográfica (SIG) ArcGis 9.3.

Preparo e caracterização química e física das amostras



A granulometria foi determinada de acordo com EMBRAPA (2011), e os atributos químicos: pH; K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , H+Al trocáveis (EMBRAPA, 2011), para o cálculo da capacidade de troca de cátions efetiva (CTC_e). O carbono orgânico (CO) pelo método de Walkley-Black modificado (Silva et al., 1999).

Abertura das amostras para determinação dos metais e controle de qualidade da análise

Para extração dos metais pesados foi utilizado o método EPA 3051A (USEPA, 1998) para determinação do pseudototal dos metais nas amostras de solo. A abertura foi realizada em sistema fechado, forno de microondas (MarsXpress). O controle de qualidade da análise foi realizado utilizando a amostra de solo com valores certificados para metais - SRM 2709 San Joaquin soil, certificados pelo NIST. Todas as recuperações dos solos certificados foram satisfatórias.

Determinação dos metais por espectroscopia

A determinação dos teores de prata (Ag), bário (Ba), antimônio (Sb), vanádio (V), titânio (Ti) e zircônio (Zr) foi efetuada por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer). O sistema de introdução de amostra foi via amostrador automático AS 90 plus. Os metais cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) foram determinados por espectrofotômetro de absorção atômica (AAAnalyst 800 Perkin Elmer) técnica de chama (ar-acetileno).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram observadas correlações positivas, significativas e muito próximas entre Fe e Mn com todos os metais, sugerindo elevada afinidade geoquímica entre ambos (**Tabela 1**). O Fe e o Mn são alguns dos principais constituintes de rochas, sendo os demais metais elementos acessórios. Biondi (2010) ressalta a importância do Fe e Mn em estudos de geoquímica, podendo, inclusive, esses elementos indicarem indiretamente os teores de outros metais pesados. Óxidos de Fe e Mn, juntamente com teores de argila e CTC, os quais também apresentaram significantes correlações com os metais, funcionam como amenizantes e adsorventes químicos para metais pesados em solos minerais. De acordo com Vodyanitskii (2010), os óxidos de Fe e Mn atuam dessa forma em virtude de sua capacidade de adsorção e ampla distribuição nos solos. Correlações de Fe e Mn com metais têm sido relacionadas à formação de óxidos secundários

que têm alta capacidade de adsorver metais (Sipos et al., 2008; Vodyanitskii, 2010). Os óxidos de Fe e Mn controlam a distribuição e especiação de metais pesados em solos pelos mecanismos de adsorção, incorporação e transferência de elétrons (Oliveira & Nascimento, 2006).

Correlações significativas do pH com os metais foram também observadas (**Tabela 1**). Solos com pH elevado favorecem a dissociação de íons H^+ dos grupos OH dos óxidos, por estes serem pH dependentes, aumentando a adsorção de metais, bem como, propiciam a sua precipitação na forma de carbonatos. Valores de pH elevados são comuns no RN, em virtude do material de origem de sedimentos calcários. Sipos et al. (2008), em solos sob condições alcalinas devido ao elevado conteúdo de carbonatos verificaram aumento da adsorção e precipitação dos metais nas partículas minerais.

O carbono orgânico apresentou associação positiva e significativa com a maioria dos metais (**Tabela 1**), indicando ampla afinidade entre ambos. Bech et al. (2005) observaram associação do CO com os metais Ni, Pb e Zn, enquanto Sipos et al. (2008) reportaram reações de sorção entre substâncias húmicas e os metais Pb, Cu e Zn. As maiores correlações foram observadas para o Cu seguido do Pb, confirmando o alto grau de seletividade da MO por estes metais.

A CTC apresentou correlação significativa e positiva com todos os metais, evidenciando a importância deste parâmetro na retenção de metais no solo. Jalali & Jalali (2011) atribuem grande importância a CTC e MO na retenção de metais no solo.

Correlações negativas foram observadas entre os metais e a fração areia (**Tabela 1**). Das amostras de solo analisadas, 26% apresentaram textura arenítica com teores de areia superior a 90%. Solos dessa natureza são amplamente observados na faixa litorânea do RN, onde se encontram depositados os sedimentos areno-quartzosos, compostos basicamente por quartzo e feldspatos. Solos arenosos não apresentam cargas suficientes para adsorver metais em suas partículas, promovendo redução nos teores desses elementos, com o aumento desta fração. Sterckeman et al. (2006) associaram suas correlações negativas entre os metais e a fração $>50\mu m$, a assembleia mineralógica dos solos, composta basicamente por quartzo.

Associações positivas e significativas entre as frações granulométricas de silte e argila foi verificada para a maioria dos metais, exceto Sb (**Tabela 1**). Os argilominerais possuem uma grande capacidade de adsorver metais por apresentarem grande área superficial específica e carga negativa



permanente. Segundo Klamt & Van Reeuwijk (2000), a correlação entre silte e metais se deve a presença de minerais argila e óxidos de ferro e manganês associados, formando agregados do tamanho de silte. A menor correlação observada entre os metais e a fração argila foi de $r=0,50$ com o Ba, provavelmente, por este metal ser associado principalmente aos silicatos (Biondi et al., 2011) fração não disponibilizada pela extração 3051A.

CONCLUSÕES

O Fe e o Mn apresentaram ampla afinidade geoquímica com todos os metais analisados.

Os solos com valores de pH mais alcalinos favoreceram a precipitação dos metais na forma de carbonatos.

Correlações altamente significativas e positivas foram observadas entre o CO e o Cu seguido do Pb, confirmando o alto grau de seletividade da MO por estes metais.

Solos com maiores teores de silte e argila apresentaram maior poder em adsorver metais pesados.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pela concessão da bolsa. A UFRPE pelo espaço físico fornecido e aos Professores do PPGCS pelo ensinamento a mim transmitido.

REFERÊNCIAS

ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, 27(4): 729-737, 2005.

BECH, J.; TUME, P.; LONGAN, L.; REVERTER, F. Baseline concentrations of trace elements in surface soils of the Torrelles and Sant Climent Municipal Districts (Catalonia, Spain). *Environmental Monitoring and Assessment*, 108: 309–322, 2005.

BIONDI, C. M. Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco. 2010, 67f. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciências do Solo) Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife.

BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C.W.A.; FABRICIO NETA, A.B. Teores Naturais de Bário em Solos de Referência do Estado de Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 35: 1819-1826, 2011.

BRASIL. Mistério da Agricultura. Mapa Exploratório-Reconhecimento de solos do Estado do Rio Grande do

Norte, Recife, Sudene, 1968. (Mapa col. 94 x 84 cm - Esc. 1:500.000).

EMBRAPA-Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análises de solo. 2nd ed. Brasília, DF: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 2011. 230p.

JALALI, M.; JALALI, A. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils as affected by sewage sludge, poultry manure, and municipal waste compost. *Environmental Earth Sciences*, 63: 731–739, 2011.

KLAMT, E.; VAN REEUWIJK, L.P. Evaluation of morphological, physical and chemical characteristics of ferralsols and related soil. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 24: 573:587, 2000.

LU, A.; WANG, J.; QIN, X.; WANG, K.; HAN, P.; ZHANG, S. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. *Science of the Total Environment*, 425: 66–74, 2012.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; MARTINEZ, M.A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environmental Pollution*, 111: 429-435, 2001.

MEDEIROS, V.C. DE.; NESI, J.R.; NASCIMENTO, M.A.L. DO. Recursos Minerais. In: PFALTZGRAFF, P.A.S.; TORRES, F.S.M. Geodiversidade do Estado do Rio Grande do Norte. 2010. 49-64p.

OLIVEIRA, A. B.; NASCIMENTO, C. W. A. Formas de manganês e ferro em solos de referência de Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 30: 99-110, 2006.

SILVA, A. C.; TORRADO, P. V.; ABREU JUNIOR, J. de S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. *R. Un. Alfenas*, 5: 21-26,1999.

SIPOS, P.; NÉMETH, T.; KIS, V.K.; MOHAI, I. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere*, 73: 461–469, 2008.

STERCKEMAN, T.; DOUAY, F.; BAIZE, D.; FOURRIER, H.; PROIX, N.; SCHVARTZ, C.; CARIGNAN, J. Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France. *European Journal of Soil Science*, 57: 392–410, 2006.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 27 de janeiro de 2013.

VODYANITSKII, Y.N. The Role of Iron in the Fixation of Heavy Metals and Metalloids in Soils: A Review of Publications. *Eurasian Soil Science*, 43(5): 519–532, 2010.

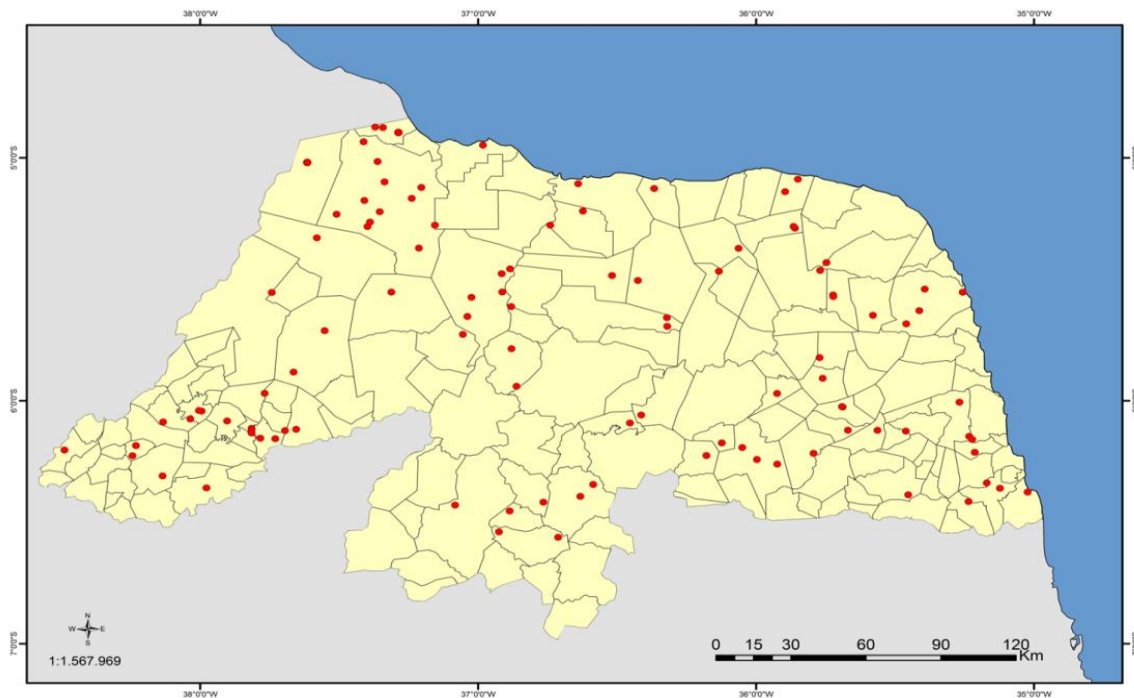


Figura 1: Distribuição dos locais de coleta de solo no Estado do Rio Grande do Norte.

Tabela 1: Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os teores de metais pesados e ferro (Fe), manganês (Mn), potencial hidrogeniônico (pH), carbono orgânico (CO), capacidade de troca de cátions efetiva (CTC_e) e frações granulométricas do solo

Metais Pesados	Fe	Mn	pH	CO	CTC _e	Areia	Silte	Argila
Ag	0,32*	0,64*	0,64*	0,44*	0,69*	-0,67*	0,38*	0,73*
Ba	0,64*	0,61*	0,32*	0,39*	0,53*	-0,63*	0,58*	0,50*
Cd	0,45*	0,56*	0,51*	0,47*	0,58*	-0,58*	0,38*	0,59*
Co	0,73*	0,84*	0,56*	0,46*	0,70*	-0,72*	0,48*	0,73*
Cr	0,67*	0,72*	0,54*	0,40*	0,55*	-0,56*	0,32*	0,61*
Cu	0,78*	0,74*	0,50*	0,55*	0,62*	-0,72*	0,53*	0,67*
Ni	0,77*	0,77*	0,56*	0,43*	0,64*	-0,68*	0,51*	0,64*
Pb	0,59*	0,69*	0,58*	0,53*	0,60*	-0,74*	0,50*	0,73*
Sb	0,46*	0,36*	0,27*	0,05 ^{ns}	0,22*	-0,19 ^{ns}	0,16 ^{ns}	0,16 ^{ns}
V	0,69*	0,67*	0,40*	0,54*	0,43*	-0,52*	0,32*	0,54*
Zn	0,68*	0,72*	0,54*	0,50*	0,58*	-0,69*	0,56*	0,62*

* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t

^{ns} Não significativo