



Teores naturais de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Norte⁽¹⁾.

Welka Preston⁽²⁾; Clístenes Williams Araújo do Nascimento⁽³⁾; Hailson Alves Ferreira⁽⁴⁾; Valdomiro Severino de Souza Júnior⁽³⁾; William Ramos da Silva⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da CAPES.

⁽²⁾ Doutora em Agronomia: Ciências do Solo/UFRPE, Bolsista PNPd/CAPES/UFERSA (Universidade Federal Rural do Semi-árido); Mossoró, RN, welkapreston@hotmail.com; ⁽³⁾ Professor do Departamento de Agronomia; Universidade Federal Rural de Pernambuco; ⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Agronomia; Universidade Federal do Rio Grande do Norte; ⁽⁵⁾ Mestrando em Agronomia: Ciências do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco.

RESUMO: A introdução de elementos potencialmente tóxicos nos solos e meio ambiente tem sido um dos principais problemas enfrentados, em especial, pelos órgãos ambientais nas últimas décadas. Portanto, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais dos metais (Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn) em solos no Estado do Rio Grande do Norte. Foram coletadas 416 amostras de solo em áreas de mata nativa, com mínima influência antrópica. A extração dos metais foi feita pelo método EPA-3051A. Os metais Ag, Ba e Sb foram determinados por espectrometria de emissão óptica e Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn por espectrofotômetro de absorção atômica. Os resultados analíticos foram avaliados por meio de métodos estatísticos univariados, utilizando-se estatística descritiva. O material de origem é o fator de formação que mais influencia nos teores naturais de metais pesados nos solos do Rio Grande do Norte; Os altos valores de pH determinados nos solos originados a partir de sedimentos calcários favoreceram, principalmente, a fixação de Cu, Ni e Pb mediante a precipitação na forma de carbonatos, sendo determinado elevados teores naturais destes elementos.

Termos de indexação: Elementos traços; contaminação de solo; monitoramento ambiental.

INTRODUÇÃO

A introdução de elementos potencialmente tóxicos nos solos e meio ambiente tem sido um dos principais problemas enfrentados, em especial, pelos órgãos ambientais nas últimas décadas. Esta é uma das consequências indesejadas do rápido crescimento industrial e populacional de vários países do mundo (Sheng et al., 2012; Hofer et al., 2013).

No entanto, à complexidade da variação dos materiais de origem e dos processos pedogenéticos, os teores de metais pesados em solos são muito variáveis, tanto em superfície quanto em profundidade (Burak et al., 2010). Assim, a determinação desses teores em solos é realizada a partir da coleta de um grande número de amostras

(Biondi, 2010), de preferência em áreas de mata nativa, ou locais com mínima influência antrópica, com o fim de se obter um conjunto diversificado de solos (CONAMA, 2009).

O conhecimento dos teores naturais de metais pesados nos solos é essencial para o monitoramento de áreas suspeitas de contaminação, e primordial para o estabelecimento dos VRQs (valores de referência de qualidade para solos) (Roca et al., 2008). Biondi et al. (2011a) declaram que a determinação dos teores naturais de metais pesados é de extrema importância na definição dos valores orientadores de situações de contaminação, além de serem indispensáveis à construção de uma legislação voltada ao monitoramento e intervenção legal compatível com a realidade local, de forma a se evitar intervenções inadequadas que acabem em prejuízos financeiros e sociais.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais dos metais (Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn) em solos no Estado do Rio Grande do Norte.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem de solos

Este trabalho foi realizado no Estado do RN. Os locais de amostragem foram definidos com base no mapa exploratório de reconhecimento de solos na escala 1:500.000 (Brasil, 1968), e em um mapa geológico escala 1: 500.000 (Angelim et al., 2006). Considerou-se ainda o relevo e o clima, de forma que as amostras de solo abrangessem os compartimentos geológicos, geomorfológicos e pedológicos mais representativos da região estudada.

Foram selecionados 104 locais para coleta de solo (Figura 1). Cada ponto 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, constituindo um universo amostral de 416 amostras de solo. As amostras de



solo foram coletadas com trados de aço inoxidável, na profundidade de 0–20cm, em áreas de vegetação nativa, ou com mínima influência antrópica.

Abertura das amostras e controle de qualidade das análises

Subamostras (5 cm³) foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneira de 0,3 mm de abertura (ABNT n° 50) com malha de aço inoxidável, visando evitar contaminações.

O método utilizado para digestão das amostras foi o do EPA 3051A (USEPA, 1998). A digestão foi realizada em sistema fechado, forno de microondas (Mars Xpress)

Dosagem dos metais nos extratos

A determinação dos teores de prata (Ag), bário (Ba) e antimônio (Sb) foi por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer). Os demais 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).

O controle de qualidade das análises foi realizado utilizando a amostra de solo com valores certificados para metais - SRM 2709 San Joaquin Soil (Baseline trace element concentrations), certificados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2002).

Análises estatísticas

Os resultados analíticos foram avaliados por meio de métodos estatísticos univariados, utilizando-se estatística descritiva: média, mediana, máxima e desvio padrão, realizados com uso do programa Statística 7.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores naturais médios dos metais Co, Cu, Ni, Fe e Mn (Tabela 1), foram superiores aos reportados para outras áreas do Brasil (Biondi et al., 2011a; COPAM, 2011). Os teores de Co e Fe são geralmente maiores que os observados em outros estudos (Oliveira e Nascimento, 2006; COPAM, 2011; Burak et al., 2010; Rékási e Filep, 2012; Shah et al., 2012). Esses resultados indicam que os materiais de origem dos solos em estudo possuem um elevado teor desses elementos em seus minerais constituintes.

Os teores dos metais Cu, Ni e Pb foram um pouco maior que os determinados em Minas Gerais, Sudeste do Brasil (COPAM, 2011) em decorrência, provavelmente, do material de origem e de fatores climáticos. Na parte norte da região amostrada, à

maioria dos solos são desenvolvidos sobre sedimentos calcários, caracterizados por elevados valores de pH, os quais promovem fixação destes metais por meio da adsorção e precipitação na forma de carbonatos. Jalali e Moharrami (2007), estudando a fixação de metais em solos calcários do Irã, verificaram que Cu, Ni e Zn foram preferencialmente adsorvidos em relação a Cd e manganês.

A média do teor de Ba foi inferior à média determinada por Biondi et al. (2011b) para a camada superficial de solos do estado de Pernambuco (99,07 mg kg⁻¹), também localizado na região Nordeste do Brasil. Em contraste ao observado por estes autores, os materiais de origem dos solos analisados neste trabalho são pobres em bário. A maior média deste elemento (75,05 mg kg⁻¹) foi determinada nos solos desenvolvidos sobre os sedimentos calcários. O Ba apresenta comportamento semelhante ao Ca e Mg, podendo substituir estes elementos na estrutura dos minerais carbonáticos (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

A média de Zn na superfície dos solos foi semelhante à de outras regiões do Brasil (COPAM, 2011; Santos e Alleoni, 2012), mas superou em 3 vezes o teor observado em solos da região amazônica (Fadigas et al., 2010). Estes autores utilizaram extração com água régia, enquanto nossos dados foram obtidos pelo método EPA 3051A, que solubiliza melhor os metais, inclusive os que se encontram ligados às frações como os óxidos.

Elevados teores de Cr (até 205,86 mg kg⁻¹) foram detectados nos solos mais argilosos desenvolvidos sobre os sedimentos calcários, correlacionando-se com os teores de Fe e Mn. Cromo apresenta associação geoquímica com o Fe e Mn, sendo encontrado em altas concentrações nos nódulos ferromagnesianos, bem como em concreções de Fe nos solos (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). O metal Ag, encontrado em um teor médio natural de 0,58 mg kg⁻¹, também tem sua adsorção controlada pelos óxidos de Fe e de Mn (Anderson et al., 1973) e por compostos orgânicos (Jacobson et al., 2005). Provavelmente, os elevados teores de Fe e Mn nos solos do estado seja a razão dos teores médios de Ag serem maiores que a faixa indicada para solos do mundo (0,06 a 0,4 mg kg⁻¹) (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Baixos teores naturais médios de Cd e Sb (0,07 e 0,13 mg kg⁻¹), respectivamente, foram detectados nos solos. Estes foram os elementos que apresentaram maior quantidade de amostras com teores abaixo do limite de detecção. Os teores de Cd e Sb parecem estar tanto associados ao grau de intemperismo e intensidade de lixiviação dos solos,



quanto à composição química do material de origem, pobre nesses elementos.

CONCLUSÕES

O material de origem é o fator de formação que mais influencia nos teores naturais de metais pesados nos solos do Rio Grande do Norte;

Os altos valores de pH determinados nos solos originados a partir de sedimentos calcários favoreceram, principalmente, a fixação de Cu, Ni e Pb mediante a precipitação na forma de carbonatos, sendo determinado elevados teores naturais destes elementos.

REFERÊNCIAS

- ANDERSON, B.J.; JENNE, E.A. & CHAO, T.T. The sorption of silver by poorly crystallized manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37; 611-622, 1973.
- ANGELIM, L. A. A., MEDEIROS, V. C. & NESI, J. R. Programa Geologia do Brasil – PGB. Projeto Geologia e Recursos Minerais do Estado do Rio Grande do Norte. Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Norte. Escala 1:500.000. Recife: CPRM/FAPERNA, 2006.
- 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. & RIBEIRO, M.R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em Solos de Referência de Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 35; 1057-1066, 2011a.
- 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, 2011b.
- 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).
- BURAK, D.L.; FONTES, M.P.F.; SANTOS, N.T.; MONTEIRO, L.V.S.; MARTINS, E.S.; BECQUER, T. Geochemistry and spatial distribution of heavy metals in Oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. *Geoderma*, 160; 131–142, 2010.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009.
- COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa Nº 166, de 29 de junho de 2011.
- FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; ANJOS, L.H.C.; MAZUR, N. Background levels of some trace elements in weathered soils from the Brazilian Northern region. *Scientia Agricola*, 67;1; 53-59, 2010.
- HOFER, C.; BORER, F.; BONO, R.; KAYSER, A.; PAPRITZ, A. Predicting topsoil heavy metal content of parcels of land: An empirical validation of customary and constrained lognormal block kriging and conditional simulations. *Geoderma*, 193-194; 200–212, 2013.
- JACOBSON, A.R.; MCBRIDE, M.B.; BAVEYE, P.; STEENHUIS, T.S. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Sci Total Environ*, 345; 191-205, 2005.
- JALALI, M.; MOHARRAMI, S. Competitive adsorption of trace metals in calcareous soils of western Iran. *Geoderma*, 140; 156–163, 2007.
- KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. Trace elements from soil to human. New York: Springer, 450p, 2007.
- NIST-National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials -SRM 2709, 2710 and 2711 Addendum Issue Date: 18 January 2002.
- 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.
- RÉKÁSI, M.; FILEP, T. Fractions and background concentrations of potentially toxic elements in Hungarian surface soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184; 7461–7471, 2012.
- ROCA, N.; PAZOS, M.S.; B, J. The relationship between WRB soil units and heavy metals content in soils of Catamarca (Argentina). *Journal of Geochemical Exploration*, 96; 77–85, 2008.
- SANTOS, S.N.; ALLEONI, L.R.F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012.
- SHAH, H.M.; IQBAL, W.; SHAHEEN, N.; KHAN, N.; CHOUDHARY, M.A.; AKHTER, G. Assessment of background levels of trace metals in water and soil from a remote region of Himalaya. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184; 1243–1252, 2012.
- SHENG, J.; WANG, X.; GONG, P.; TIAN, L.; YAO, T. Heavy metals of the Tibetan top soils: Level, source, spatial distribution, temporal variation and risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 19; 3362–3370, 2012.
- 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.

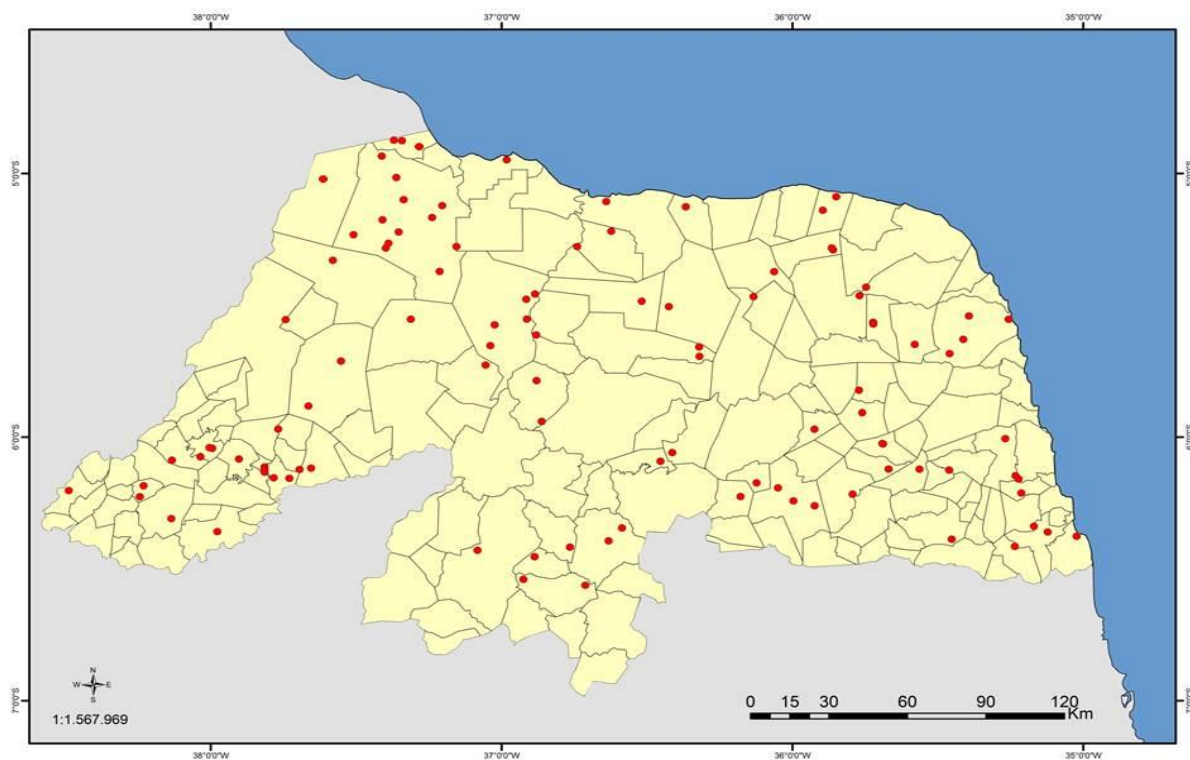


Figura 1: Distribuição dos locais de coleta de solo no Estado do Rio Grande do Norte.

Tabela 1: Média, mediana, máximo e desvio padrão¹ dos teores naturais de metais pesados nos solos do Rio Grande do Norte (n=416 amostras)

Elemento	Média	Mediana	Máxima	DS¹
Co (mg kg ⁻¹)	11,28	7,92	51,86	9,11
Cu (mg kg ⁻¹)	10,63	7,08	48,25	10,11
Ni (mg kg ⁻¹)	14,78	10,38	54,79	13,35
Fe (g kg ⁻¹)	70,49	44,05	274,14	71,53
Mn (g kg ⁻¹)	0,33	0,22	1,46	0,32
Pb (mg kg ⁻¹)	11,50	9,33	44,49	9,88
Ba (mg kg ⁻¹)	53,41	37,44	293,88	67,13
Zn (mg kg ⁻¹)	21,67	13,96	95,68	20,63
Cr (mg kg ⁻¹)	26,55	19,08	205,86	27,75
Ag (mg kg ⁻¹)	0,58	0,31	2,88	0,68
Cd (mg kg ⁻¹)	0,07	0,06	0,18	0,04
Sb (mg kg ⁻¹)	0,13	0,09	0,83	0,16