



## Teores e disponibilidade de Cr, Ni e Pb em solos de uma bacia ígneo-sedimentar em Pernambuco<sup>(1)</sup>

Paula Renata Muniz Araújo<sup>(2)</sup>; Caroline Miranda Biondi<sup>(3)</sup>; Clístenes Williams Araújo do Nascimento<sup>(4)</sup>; Ana Karla Nobre Dias<sup>(5)</sup>

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da CAPES.

<sup>(2)</sup> Doutoranda em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco; Recife, Pernambuco; e-mail: paula\_agronomia11@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Professora Adjunta do Departamento de Agronomia da Universidade Federal Rural de Pernambuco; <sup>(4)</sup> Professor Associado do Departamento de Agronomia da Universidade Federal Rural de Pernambuco;

<sup>(5)</sup> Graduanda em Engenharia Agrícola, Universidade Federal Rural de Pernambuco.

**RESUMO:** O conhecimento de teores de metais pesados em ambientes reconhecidamente diversos do ponto de vista litológico, é fundamental para a gestão ambiental, pois servem de base para a verificação de variabilidade natural e identificação de anomalias geoquímicas. A Bacia Cabo, por ser litologicamente diferente do restante do estado de Pernambuco e se destacar pela intensa atividade industrial, é uma área adequada para este tipo de estudo. Baseado neste cenário, objetivou-se determinar os teores de chumbo (Pb), cromo (Cr) e níquel (Ni) em horizontes superficiais de 6 perfis de solos, representativos da diversidade litológica e pedológica da Bacia Cabo. As amostras de solos coletadas foram submetidas à digestão 3051A e a dosagem dos elementos realizada por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES). Posteriormente foi realizada extração sequencial de metais pesados nos solos, cujos teores ultrapassaram o Valor de Prevenção adotado pelo CONAMA, objetivando avaliar as frações as quais os metais encontram-se preferencialmente associados. A partir dos resultados, verificou-se teores elevados de Cr, Ni e Pb em horizontes superficiais de solos desenvolvidos de basalto. Resultados da extração sequencial realizada para Cr e Ni indicaram que, no mínimo, 87% de Cr e 97% de Ni estão associados à fração residual, evidenciando o baixo potencial de disponibilidade deste metais ao ambiente e a origem provavelmente litológica.

**Termos de indexação:** Elemento traço, contaminação, background geoquímico.

### INTRODUÇÃO

Metais pesados nos solos são governados pela quantidade destes nos materiais de origem, pelos processos pedogenéticos que alteram os teores e pelas entradas antropogênicas, causando, muitas vezes, a contaminação de solos, sedimentos e corpos hídricos (Chen et al., 2007; Galuszka & Migaszewski, 2011).

A preocupação crescente em torno da contaminação de solos por metais pesados gerou a

necessidade de monitoramento ambiental das atividades com potencial poluidor. Neste sentido, a resolução nº 420/2009 do CONAMA preconiza o conhecimento dos teores naturais nos solos, como base para a obtenção de Valores Orientadores de Qualidade, a serem utilizados na avaliação de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas.

Cada estado da federação deve gerar seus próprios valores de referência de qualidade a partir da análise de metais pesados em solos representativos de todo o estado, obtendo-se um único valor para cada metal, representativo da diversidade desta população, sem individualizar contextos geológicos e possíveis anomalias geoquímicas que podem elevar os teores definidos.

Esta generalização facilita a fiscalização e garante uma legislação mais restritiva. Entretanto, para que ocorra a investigação caso-a-caso faz-se necessário o detalhamento das realidades locais para compreender a dinâmica e potencial de disponibilidade de metais pesados em ambientes diversos sob o ponto de vista geológico, a exemplo da Bacia Cabo, bacia ígneo sedimentar que, além de ser um ambiente litologicamente diferente do restante do estado de Pernambuco, destaca-se por ser palco de uma intensa atividade industrial.

Baseado neste contexto, objetivou-se determinar os teores de chumbo (Pb), cromo (Cr) e níquel (Ni) em solos da Bacia Cabo, fazendo uso da extração sequencial para avaliar a biodisponibilidade do metal no ambiente. Estes valores são imprescindíveis para a correta gestão ambiental do local, servindo de base para intervenções e verificações de contaminação.

### MATERIAL E MÉTODOS

#### Coleta e preparo das amostras

Para o estudo foram coletadas amostras de solo de horizonte superficial de 6 perfis oriundos de rochas representativas da diversidade litológica da Bacia Cabo, rochas félsicas e máficas e suas associações: basalto (perfil 1), conglomerado e



basalto (perfil 2), conglomerado (perfil 3), sedimentos argilo-arenosos (perfil 4) e riolito (perfis 5 e 6).

### Teores Ambientalmente Disponíveis

Para a obtenção do teor ambientalmente disponível, foi adotada a digestão 3051A (USEPA, 1998). Um grama de cada amostra, pulverizada e passada em peneira de 0,3 mm de abertura foi transferido para tubos de teflon com 6 mL de ácido nítrico e 3 mL de ácido clorídrico. O conjunto foi mantido em sistema fechado a 175°C, por 5 minutos, após rampa de temperatura.

Os extratos foram transferidos para balões certificados, completando-os com água ultrapura. As análises foram realizadas em duplicata.

Para o controle de qualidade das digestões foram utilizadas amostras de solo certificado (NIST-MONTANA I – 2710A) e soluções multielementares de referência (*spikes*), com concentrações conhecidas de todos os metais analisados.

### Extração Sequencial

Para a análise de extração sequencial foram selecionados os perfis de solo cujo horizonte superficial apresentasse teores de, ao menos um metal analisado, acima dos valores de prevenção preconizados pelo CONAMA (2009). Valor, a partir do qual, deve-se haver o monitoramento da área objetivando impedir contaminação adicional que elevem os teores a valor igual ou superior ao de investigação, condição que exige uma intervenção para mitigação da contaminação.

A extração sequencial das formas químicas dos metais nas amostras de solo seguiu a metodologia descrita por Shuman (1985), excetuando a fração óxido de ferro amorfo, obtida pelo método de Chao & Zhou (1983), segundo adaptação descrita por Nascimento et al., 2002.

Os teores dos metais nos extratos provenientes das digestões total, 3051A (ambientalmente disponível) e extração sequencial foram dosados por espectroscopia de emissão ótica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os maiores teores de cromo (191,91 mg kg<sup>-1</sup>), níquel (52,63 mg kg<sup>-1</sup>) e chumbo (40,96 mg kg<sup>-1</sup>) foram encontrados no Nitossolo Háplico Alitiférico (P2) e os menores valores foram observados no Cambissolo Háplico (P6) para Cr (2,02 mg kg<sup>-1</sup>) e Pb (2,64 mg kg<sup>-1</sup>) e no Argissolo Vermelho Amarelo para Ni (0,27 mg kg<sup>-1</sup>) (Tabela 1).

Os teores de cromo nos dois Nitossolos estudados (P1 e P2) foram duas vezes superiores ao valor de prevenção, ultrapassando o valor de investigação do CONAMA (2009), estando ambos sob influência de basalto, rocha básica com presença predominante de minerais do grupo dos piroxênios e anfibólios, inossilatos que podem apresentar o Cr associado à estrutura cristalina (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). O Cr também pode estar presente pela substituição isomórfica de Fe<sup>3+</sup> e Al<sup>3+</sup> nestes minerais, uma vez que apresentam raios iônicos e propriedades geoquímicas muito próximas (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Os teores de Ni nos horizontes superficiais para o Nitossolos Háplicos Alitiférico (P2: 52,63 mg kg<sup>-1</sup>) e Distrófico (P1: 48,18 mg kg<sup>-1</sup>) ultrapassaram o valor de prevenção indicado pelo CONAMA (2009) que é de 30 mg kg<sup>-1</sup>. Ao comparar os teores de Ni em superfície dos Nitossolos em estudo com valores dos horizontes superficiais de Cambissolos Háplicos, de mesma litologia, estudados por Fabrício Neta (2012) verificou-se, nestes últimos, teores cerca de duas vezes superiores, 120,78 mg kg<sup>-1</sup> e 94,38 mg kg<sup>-1</sup>, provavelmente devido à maior influência da rocha nos teores de metais em solos menos desenvolvidos (Nael et al., 2009).

Diferentemente dos solos oriundos de basalto, os Argissolos Amarelo endoáquico (P3) e Distrófico (P4) apresentaram teores de Cr e Ni inferiores aos Valores de Referência de Qualidade para o estado de Pernambuco (Nascimento & Biondi, 2013), evidenciando a pouca contribuição do conglomerado e os sedimentos caulínicos respectivamente, na presença destes metais. Resultados semelhantes foram encontrados para o Argissolo Distrófico típico (P5) e o Cambissolo Háplico (P6), desenvolvidos a partir de riolito, rocha vulcânica ácida que apresenta, de forma geral, baixos teores de Cr e Ni em sua composição.

De maneira geral, os teores de Pb nos horizontes superficiais dos solos estudados foram superiores ao valor de referência de qualidade para PE que é de 12,39 mg kg<sup>-1</sup>. A única exceção foi verificada para o Cambissolo Háplico (P6 - 2,64 mg kg<sup>-1</sup>), formado a partir de riolito e coletado sob vegetação de mata preservada.

Mesmo desenvolvidos de material de origem semelhante, riolito, e localizados na mesma área, o Argissolo Vermelho-Amarelo (P5), sob cultivo de cana-de-açúcar, apresentou teor de Pb 13 vezes maior do que o Cambissolo Háplico (P6), sob mata preservada. Este fato pode estar associado ao resíduo proveniente do uso de fertilizantes no local ao longo de décadas de plantio da gramínea.



Mais de 87% do Cr presente nos horizontes superficiais dos Nitossolos Háplicos (P1 e P2) esteve associado à fração residual. Observou-se também a associação do metal com a fração matéria orgânica, com teor médio de 2,6%.

Resultados semelhantes foram encontrados por Agnieszka & Barbara (2012) que verificaram teores de Cr associados predominantemente à fração residual em solos oriundos de sedimentos fluvioglaciais na Polônia. Nestes solos foi observada média de 37% do Cr ligado à matéria orgânica, nos horizontes superficiais. Verifica-se maior potencial para disponibilidade quando comparado aos Nitossolos estudados da Bacia Cabo.

Assim como para o cromo, os teores de Ni estão predominantemente associados à fração residual nos dois Nitossolos em, no mínimo, 96%. Este resultado indica que a disponibilidade de níquel é naturalmente baixa nestes solos, uma vez que o metal parece estar associado à estrutura dos silicatos.

## CONCLUSÕES

Os teores de Cr e Ni encontrados em solos derivados de materiais básicos foram superiores aos Valores de Referência de Qualidade para o estado de Pernambuco;

Os teores elevados de Cr e Ni, associados ao material de origem derivado de basalto, ultrapassaram os valores de intervenção e prevenção indicados pelo CONAMA (2009), respectivamente, no entanto, apresentaram baixo potencial de disponibilidade, associados majoritariamente às frações residual e óxido de ferro cristalino.

## REFERÊNCIAS

AGNIESZKA, J.; BARBARA, G. Chromium, nickel and vanadium mobility in soils derived from fluvioglacial sands. *Journal of Hazardous Materials*, 237-238: 315-322, 2012.

CHAO, T. T.; ZHOU, L. Extration techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Science Society America Journal*, 47: 224-232, 1983.

CHEN, Z.; HE, M.; SAKURAI, K.; KANG, Y.; IWASAKI, K. Concentrations and chemical forms of heavy metals in urban soils of Shanghai, China. *Soil Science and Plant Nutrition*, 53: 517-529, 2007.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009.

FABRÍCIO NETA, A. B. Teores Naturais de Metais Pesados em Solos da Ilha de Fernando de Noronha. 59f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE, 2011.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. M. Geochemical background – an environmental perspective. *Mineralogia*, 42 (1): 7-17, 2011.

KABATA-PENDIAS, A. PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants – 3ª ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2001. 315p.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. Trace elements from soil to human. Trace elements from soil to human. Springer-Verlag, Berlin, 2007, 549 p.

NAEL, M.; KDADEMI, H.; JALALIAN, A.; SCHULIN, R.; KALBASI, M.; SOTOHIAN, F. Effect of geo-pedological conditions on the distribution and chemical speciation of selected trace elements in forest soils of western Alborz, Iran. *Geoderma*, 152: 157-170, 2009.

NASCIMENTO, C. W. A. Dessorção, extração e fracionamento de zinco, cobre e manganês em solos. 69f. Tese. (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG), 2001.

NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M. Teores orientadores de qualidade do solo em estados do Nordeste. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, Boletim Informativo 1, p. 40, 2013.

SHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, 140: 11-22, 1985.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>, (acessado em: junho de 2015), 1998.



**Tabela 1.** Teores de cromo, chumbo e níquel em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo

Perfil	Solo	Cr	Ni	Pb
-----mg kg <sup>-1</sup> -----				
1	NITOSSOLO HÁPLICO distrófico típico	160,16	48,18	40,96
2	NITOSSOLO HÁPLICO Alitiférrico típico	191,91	52,63	37,89
3	ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto	8,55	2,76	22,37
4	ARGISSOLO AMARELO Distrófico típico	6,95	1,87	23,09
5	ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO	2,16	0,27	34,18
6	CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico	2,02	0,30	2,64
<b>VRQ*</b>		34,72	8,52	12,39
<b>VP*</b>		75	30	72
<b>VI*</b>		150	70	180

\*VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013); VP. Valor de Prevenção, VI. Valor de Investigação, (CONAMA, 2009).

**Tabela 2.** Teores de cromo e níquel em diferentes frações do solo

		Tr	M.O	OxFeA	OxFeC	Residual*	Total
-----mg kg <sup>-1</sup> -----							
<b>Cr</b>	<b>P2</b>	0,008	7,40	0,74	19,09	255,36	282,6
	<b>P1</b>	0,02	6,9	0,56	28,63	242,19	278,3
<b>Ni</b>	<b>P2</b>	0,03	0,00	0,13	2,89	111,65	114,7
	<b>P1</b>	0,39	0,03	0,16	3,12	130,2	133,9

\*Fração residual obtida pela diferença entre o teor total e a soma das frações anteriores.