

WELKA PRESTON LEITE BATISTA DA COSTA

**METAIS PESADOS EM SOLOS DO RIO GRANDE DO NORTE:
VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE E RELAÇÕES
GEOPEDOLÓGICAS**

**RECIFE - PE
FEVEREIRO - 2013**

WELKA PRESTON LEITE BATISTA DA COSTA

**METAIS PESADOS EM SOLOS DO RIO GRANDE DO NORTE:
VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE E RELAÇÕES
GEOPEDOLÓGICAS**

Tese apresentada à Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para obtenção do título de Doutora.

**RECIFE - PE
FEVEREIRO - 2013**

WELKA PRESTON LEITE BATISTA DA COSTA

**METAIS PESADOS EM SOLOS DO RIO GRANDE DO NORTE: VALORES DE
REFERÊNCIA DE QUALIDADE E RELAÇÕES GEOPEDOLÓGICAS**

Tese apresentada à Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para obtenção do título de Doutora.

Orientador:

Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

Co-orientadores:

Prof^a Dr^a. Caroline Miranda Biondi

Prof. Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior

**RECIFE - PE
FEVEREIRO - 2013**

Ficha catalográfica

C837m Costa, Welka Preston Leite Batista da
Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte:
valores de referência de qualidade e relações
geopedológicas / Welka Preston Leite Batista da Costa. –
Recife, 2013.
121 f. : il.

Orientador: Clístenes Williams Araújo do Nascimento.
Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade
Federal Rural de Pernambuco, Departamento de
Agronomia, Recife, 2013.

Inclui referências, anexo(s) e apêndice(s).

1. Contaminação de solos 2. Valores background
3. Análise fatorial de confirmação 4. Krigagem
5. Contaminação de solos 6. Background geoquímico
I. Nascimento, Clístenes Williams Araújo do, orientador
II. Título

CDD 631.4

WELKA PRESTON LEITE BATISTA DA COSTA

**METAIS PESADOS EM SOLOS DO RIO GRANDE DO NORTE: VALORES DE
REFERÊNCIA DE QUALIDADE E RELAÇÕES GEOPEDOLÓGICAS**

Tese defendida e aprovada em 28 de fevereiro de 2013 pela banca examinadora:

Dr. Germano Melo Júnior
(UFRN)
Examinador

Dr. Eriberto Vagner de Souza Freitas
(PDJ/CNPq/DEPA/UFRPE)
Examinador

Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior
(DEPA/UFRPE)
Examinador

Dra. Jerusa Schneider
(PNPD/DEPA/UFRPE)
Examinadora

Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento
(DEPA/UFRPE)
Orientador

“O SENHOR é o meu pastor; nada me faltará. Deitar-me faz em pastos verdejantes; guia-me mansamente a águas tranqüilas. Refrigera a minha alma; guia-me nas veredas da justiça por amor do seu nome. Ainda que eu ande pelo vale da sombra da morte, não temerei mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam. Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos; unges com óleo a minha cabeça, o meu cálice transborda. Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias da minha vida, e habitarei na casa do Senhor por longos dias”.

Salmo 23:1 - 6

OFEREÇO

A Deus pela vida; aos meus pais: Rita da Silva Leite e Jaci Batista da Costa; irmãos, especialmente a Wayde (*in memoriam*), a todos os meus sobrinhos (as) e a Seu Samuel e Dona Maria José.

DEDICO

Com muito respeito e admiração ao meu Orientador Clístenes, pela ajuda nunca recusada, pelos ensinamentos, confiança e amizade que sempre me transmitiu. Ao meu colega de batalha, amigo de todas as horas, o amor da minha vida, meu esposo Hailson Alves por tudo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre ter iluminado meu caminho, pois como diz em Eclesiastes 3,1: “Todas as coisas têm seu tempo, e todas elas passam debaixo do céu segundo o tempo que cada um foi prescrito...”. Obrigada por tudo meu Pai;

A minha mãe Rita da Silva Leite, pelo amor sincero, carinho, atenção, ajuda, força e pelos tão sábios ensinamentos repassados, para eu poder enfrentar os obstáculos da vida de cabeça erguida e ao meu pai Jaci Batista da Costa, obrigada pela vida, educação e por tudo;

Ao meu esposo, pelo amor incondicional, companheirismo, amizade, ajuda, respeito, dedicação, confiança, por estar ao meu lado sempre, muito obrigada por tudo meu eterno amor.

Ao meu sogro Samuel Alves Ferreira, sogra Maria José Alves Ferreira e cunhada Hailma Alves Ferreira, por estarem sempre ao nosso lado, nos ajudando;

Ao meu irmão Wayde (*in memorian*), pois você foi e sempre será a minha inspiração em tudo que faço meu exemplo de vida, de força de vontade, inteligência, sabedoria, de ser humano honesto, íntegro, bonito por dentro e por fora, irmão que jamais se recusou ajudar aos seus em tudo o que pode, seja financeiramente ou simplesmente com uma palavra de apoio. Essa vitória meu Pai-irmão, agradeço especialmente a você, que tenho certeza, que me acompanhou durante todos esses anos, seja de onde estiveres;

Aos demais irmãos Carlos Firmino, Wayka, Wylker, Wylka, Welber, Weryka e Wênyka; sobrinhos Paula, Pablo, Wheryck, Carolina e Maria Sophya; cunhados (as) Francisco, Hérica Kaien, Janderson Dantas, Zildian Queiroz e Rafaela Nogueira, pelo amor fraterno, carinho, força, atenção, alegria e pela festa de emoção sempre que a irmã querida, tia amada e cunhada adorável a casa retornava;

Ao querido Professor Clístenes Williams Araújo do Nascimento pela paciência, ajuda, dedicação, sempre disponível para nos atender a qualquer hora, com a mesma educação sem nunca recusar atenção, muito obrigada por tudo;

Ao grande mestre Professor Mateus Rosas Ribeiro (*in memorian*) pelo ensinamento a mim transmitido e por jamais ter negado qualquer tipo de ajuda e esforço para realização deste trabalho;

Ao amigo Professor Valdomiro Severino de Souza Júnior, o qual sei que posso contar a qualquer hora, sempre disponível, nunca negando ajuda;

A FACEPE e a CAPES pela concessão da bolsa para o cumprimento dessa etapa de minha vida;

A todos os professores, do Departamento de Solos, pelo conhecimento, respeito e atenção transmitidos durante todo o doutorado;

Ao amigo José Fernandes “Zeca” por toda dedicação e preciosa ajuda no momento do trabalho árduo, porém não menos prazeroso da coleta de solos;

A todos que nos receberam em suas propriedades e concederam a coleta dos solos sem hesitar, sempre com um sorriso no rosto e oferecendo de forma simples, porém, deixando transmitir que era de todo coração, um copo d’água ou uma xícara de café, meu muito obrigada!

Ao amigo Professor Stefeson Bezerra e Joel pela ajuda fundamental na estatística e geoestatística, respectivamente;

A todos os funcionários e especialmente a uma funcionária, que além de atenciosa, carinhosa e dedicada é o coração do Departamento de Solos, pois sem ela tudo pára “Socorro” minha amiga, muito abrigada;

A todos do laboratório de fertilidade, em especial a equipe “WWW”, William Ramos e Wildson de Moraes pela ajuda imprescindível e incentivo sempre, obrigada;

Aos colegas e amigos Edivan, Eriberto, Laerte, Agenor e Michelângelo grandes amigos desde a ESAM até os dias de hoje, obrigada pela amizade;

A Márcio Félix pela amizade verdadeira, pessoa a qual sei que posso contar nos momentos mais difíceis;

A Thais Emanuelle, Maria da Conceição, Carolina Malala, Rosileide Fontenelle, Neide, Val Marques e Bruna Freitas amigas especiais e eternas, que jamais sairão da minha vida e do meu coração, muito obrigada;

Aos meus colegas de turma: Marise, Guilherme, Luciana e Rômulo que estão nesta batalha juntamente comigo desde o mestrado;

A todos que sempre me ajudaram de forma direta ou indireta para a conclusão desta etapa de minha vida, meu muito obrigada!

ÍNDICE

	Página
AGRADECIMENTOS	vii
LISTA DE FIGURAS E QUADROS	x
LISTA DE ANEXO E APÊNDICES	xii
Introdução Geral.....	13
Revisão de Literatura.....	15
Referencias Bibliográficas.....	27
Capítulo 1: Teores Naturais e Valores de Referência de Qualidade de Metais Pesados em Solos do Rio Grande do Norte..	33
Resumo.....	34
Palavras chave.....	34
Abstract.....	35
Key words.....	35
1. Introdução.....	36
2. Material e Métodos.....	38
3. Resultados e Discussão.....	44
4. Conclusões.....	57
Referencias Bibliográficas	57
Capitulo 2: Distribuição espacial e fator de enriquecimento para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte.....	63
Resumo.....	64
Palavras chave.....	64
Abstract.....	65
Key words.....	65
1. Introdução.....	66
2. Material e Métodos.....	68
3. Resultados e Discussão.....	74
4. Conclusões.....	90
Referências Bibliográficas.....	91
ANEXOS.....	98
APÊNDICE	100

LISTA DE FIGURAS E QUADROS

	Página
Capítulo 1: Teores Naturais e Valores de Referência de Qualidade de Metais Pesados em Solos do Rio Grande do Norte	
Figura 1	Arcabouço geológico do Estado do Rio Grande do Norte..... 25
Figura 2	Distribuição dos locais de coleta de solo no Estado do Rio Grande do Norte..... 26
Quadro 1	Municípios, coordenadas, classes de solos, contextos geológico e classes texturais das amostras de solo coletadas.. 27
Quadro 2	Caracterização química e física das amostras de solo..... 31
Quadro 3	Recuperação dos metais pesados no solo de referência padrão 2709 – San Joaquim pelo método EPA 3051A..... 32
Quadro 4	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 (CTCe) e frações granulométricas do solo..... 33
Quadro 5	Teores naturais de metais pesados na camada superficial dos solos do Rio Grande do Norte..... 36
Quadro 6	Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do estado do Rio Grande do Norte..... 39
Quadro 7	Eixos fatoriais extraídos para os metais pesados e as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidade..... 42
Quadro 8	Análise fatorial de confirmação. Eixos fatoriais extraídos para os metais pesados e as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidade..... 43
Capítulo 2: Distribuição espacial e fator de enriquecimento para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte	
Figura 1	Arcabouço geológico do Estado do Rio Grande do Norte..... 54
Figura 2	Localização dos perfis de solo amostrados dentro do estado do Rio Grande do Norte 55

Quadro 1	Identificação do perfil, material de origem, classificação do solo, localização, altitude, município, vegetação.....	56
Figura 3	Distribuição dos locais de coleta de solo no Estado do Rio Grande do Norte para confecção dos mapas de distribuição espacial dos metais.....	57
Figura 4	Distribuição espacial de metais pesados em solos do Rio Grande do Norte por interpolação geoestatística utilizando krigagem.....	61
Figura 5	Distribuição espacial de pH, carbono orgânico (CO), areia, silte e argila em solos do Rio Grande do Norte por interpolação geoestatística utilizando krigagem.....	65
Figura 6	Evolução vertical do fator de enriquecimento (FE) para metais pesados em 11 perfis de solo no Estado do Rio grande do Norte.....	69

LISTA DE ANEXO E APÊNDICES

	Página
Anexo 1 Mapa de solos do Estado do Rio Grande do Norte. Adaptado de Brasil (1968).....	25
Apêndice 1 Distribuição dos metais através da representação gráfica boxplot, utilizado na retirada dos valores anômalos e extremos anômalos, para obtenção do P75 a partir do universo amostral.....	26
Apêndice 2 Descrição geral dos perfis.....	27

Introdução Geral

A escassez dos recursos naturais, somado ao crescimento desordenado da população mundial e intensidade dos impactos ambientais intensificou a preocupação com relação à sustentabilidade dos sistemas econômico e natural, e tornou o meio ambiente um tema cientificamente discutido. A partir de então, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas nas áreas de ciências do solo e poluição ambiental, reconhecendo a importante função do solo para a vida do meio ambiente. Além disso, o fato do solo se comportar como um filtro e, ou fonte de contaminantes para corpos d'água e poder se constituir em via de dispersão desses para a cadeia alimentar, fez com que aumentasse a necessidade de se conhecer a dinâmica destes elementos no sistema (Biondi, 2010).

Metais pesados nos solos são derivados principalmente de fontes naturais, mas podem ter sua concentração alterada por atividades antrópicas. A concentração de metais nos solos varia regionalmente com a litologia subjacente e localmente com a pedogênese e o regolito intemperizado (Burak et al., 2010). Além do material de origem, a distribuição desses elementos na paisagem depende principalmente de dois fatores de formação: clima e relevo. A precipitação típica do Estado do Rio Grande do Norte (RN) é a torrencial, ou seja, grande quantidade de chuva em curto período de tempo, o que favorece a lixiviação dos metais para as camadas mais profundas nos solos mais arenosos, e a erosão laminar nos solos mais argilosos, carreando os metais que se encontram na camada superficial e depositando-os em locais totalmente diferentes do qual foi originado. A erosão eólica é também evidenciada no litoral leste e norte do Estado.

Na regulação dos processos que acontecem no ambiente solo, a capacidade deste atuar como um tampão natural para os metais pesados, controlando o transporte destes para outros compartimentos do ecossistema é de extrema importância. Todavia, como ambiente reativo e biologicamente ativo no processo de reciclagem de resíduos advindos da própria natureza ou da atividade antrópica, o solo tem capacidade de depuração limitada e, na maioria das vezes, desconhecida (CETESB, 2001).

Os metais pesados, quando provenientes de processos naturais, como intemperismo das rochas, deposições atmosféricas e erupções vulcânicas são

encontrados, geralmente, em baixas concentrações nos solos. Por outro lado, quando advindo de atividades antropogênicas, seja por fontes pontuais ou difusas, quase sempre, a entrada desses metais no ambiente solo, na água ou atmosfera, é observada em concentrações significativamente superiores às naturais.

Para que as agências de monitoramento ambiental avaliem os impactos causados pelas atividades antropogênicas com o intuito de prevenir a poluição de solos por metais pesados, o conhecimento dos teores naturais desses elementos é primordial na construção de uma legislação voltada à identificação, monitoramento e intervenção legal de áreas contaminadas, além de dar suporte ao uso da terra, bem como identificar fatores responsáveis pelo aumento nas concentrações de metais na superfície dos solos, em averiguações posteriores (Biondi, 2010), evitando dessa forma, intervenção inadequada que implique em prejuízos financeiros e sociais (Baize e Sterckeman, 2001). Dessa forma, o Conselho Nacional de Meio Ambiente em sua Resolução nº 420 (CONAMA, 2009) que dispõe sobre o estabelecimento de critérios e valores orientadores referentes à presença de substâncias químicas para a proteção da qualidade do solo, determina que todos os Estados da Federação devem estabelecer seus próprios Valores Orientadores de Referência de Qualidade, em virtude de suas peculiaridades geomorfológicas, pedológicas e geológicas.

O Estado do Rio Grande do Norte tem passado nas quatro últimas décadas por um processo de reestruturação de suas cadeias de produção. A intensificação do crescimento industrial, da atividade petrolífera e da exploração de minas, além da expansão de áreas agrícolas, e o crescimento populacional oriundo dessas atividades fazem parte dessa reestruturação. Neste contexto, existe a necessidade de pesquisas que assegurem a qualidade ambiental para a população. A determinação dos teores naturais de metais pesados como suporte aos valores orientadores está entre os requerimentos para a manutenção da qualidade dos ambientes. Nesse cenário, o objetivo deste estudo foi determinar os teores naturais de metais pesados nos solos do Estado do Rio Grande do Norte, providenciando as bases para a definição dos Valores de Referência de Qualidade desses elementos para o Estado. Adicionalmente, foram estudadas as relações geopedológicas que influenciam nos teores de metais pesados nas principais classes de solos.

Revisão de Literatura

Metais pesados em solos: fontes naturais e antrópicas

O termo “metal pesado” será utilizado neste texto para designar um grupo de elementos químicos heterogêneos que inclui metais e semi-metais. Embora não exista nenhuma definição consensual, regulamentada por entidade científica especializada, como a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), o termo “metal pesado” vem sendo bastante utilizado na literatura científica (Roca et al., 2008; Biondi, 2010; Burak et al., 2010; Simasuwannarong et al., 2012; Santos e Alleoni, 2012), além de ser o mais empregado para designar elementos classificados como poluentes do ar, água, solo e alimentos. São utilizados como sinônimos os termos “elemento-traço” ou “metal-traço”, porém, de acordo com a química quantitativa também são inadequados, pelo fato de “traço” se referir a concentrações não detectáveis de qualquer elemento pelas técnicas instrumentais mais avançadas disponíveis.

Os metais pesados são constituintes naturais dos minerais primários. Estes elementos são incorporados na estrutura cristalina por substituição isomórfica durante a sua cristalização (Alloway, 1990). 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 (Zhao et al., 2007; Lu et al., 2012a). 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).

A descarga de metais pesados nos solos é caracterizada por longos tempos de residência. Alloway (1990) estima tempos de residência de metais em solos superiores há 380 anos para Cd e 3000 anos para Pb, sendo a meia-vida estimada em até 1100 e 5900 anos, respectivamente. Desta forma, mantendo-se a fonte contaminante, poderá ocorrer acumulação progressiva do metal pesado no solo, podendo atingir o nível de contaminação ou poluição. De acordo com Pierzynski et al. (2005), a contaminação de um solo ocorre quando um elemento é encontrado em concentração superior ao seu teor natural, entretanto, não há dano óbvio aos organismos vivos. Poluição, por sua vez, ocorre quando a concentração do elemento é superior ao observado naturalmente, causando efeitos adversos aos organismos vivos. Nestas condições o elemento apresenta elevado potencial de biomagnificação quando introduzido na cadeia alimentar, provocando efeitos tóxicos (Mulligan et al., 2001; Abreu Jr. et al., 2005). Os metais pesados são elementos persistentes, não-degradáveis, teratogênicos, mutagênicos e carcinogênicos (Alloway, 1990; Chen et al., 1991; Weber, 2004; Singh et al., 2010).

A expansão urbano-industrial, queima de combustíveis fósseis, uso excessivo de fertilizantes e pesticidas, aplicação de lodo de esgoto e emissões para atmosfera são algumas das atividades antrópicas que mais alteram os teores de metais pesados nos solos (Lu et al., 2012a). Estes elementos podem ser transferidos para as águas subterrâneas, e, ou culturas, tornando-se um risco potencial à saúde humana e ao ambiente (Sheng et al., 2012; Hofer et al., 2013). Esta é uma realidade preocupante, pelo fato do solo ser a base dos ecossistemas e exercer inúmeras funções importantes, as quais incluem o controle dos ciclos biogeoquímicos dos elementos; o suporte de plantas, animais e homem; produção de alimentos, fibras e biomassa; proteção dos aquíferos subterrâneos; constitui fonte de recursos minerais; e como depósito genético, na medida em que mantém a biodiversidade (Alloway, 1990).

A introdução de metais pesados no solo pelas atividades antrópicas está se tornando um fato cada vez mais comum no mundo. Mesmo em áreas remotas da Antártida, Lu et al. (2012b) observaram aumento nos teores dos metais Cd, Hg e Pb e atribuíram essa ocorrência as atividades antrópicas, visto que, estes

teores foram detectados especialmente próximo as estações permanentes de pesquisa. Jia et al. (2012) também associaram a distribuição do antimônio (Sb) na camada superficial do solo em Ny-Ålesund (local onde se encontra uma das estações permanentes de pesquisa na Região Ártica) as atividades antrópicas. Lu et al. (2012a) encontraram teores de 7,85; 0,136; 22,4; 0,073; 20,4; e, 69,8 mg kg⁻¹ para os metais As, Cd, Cu, Hg, Pb, and Zn, respectivamente, em solos de Shunyi, Beijing, China, concentrações maiores que os valores background de Beijing, e atribuíram estes elevados teores a práticas agrícolas, com exceção do Pb, que apresentou valor menor que o padrão de qualidade ambiental dos solos da China.

No Brasil existem várias áreas contaminadas por metais pesados, em virtude de diversas atividades. Como exemplo mais notório, Santo Amaro, Bahia, que promoveu a contaminação do solo e humana, através de uma empresa de refinamento de Pb (Sánchez e Anjos, 2001). Freitas et al. (2013) avaliando a contaminação proveniente de uma empresa de reciclagem de baterias, encontraram concentrações de Pb que variando de 137 à 2.229 mg kg⁻¹ na camada superficial de 0 - 20 cm. Mendes et al. (2010) detectaram acréscimos no teor total e disponível de Ni, Pb, Cu e Mn, na camada superficial de solos cultivados com meloeiro no Estado do Rio Grande do Norte, em função do tempo de cultivo.

A introdução desses 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 (Shi et al., 2008; Sheng et al., 2012; Hofer et al., 2013).

Valores de Referência de Qualidade de metais pesados para Solos (VRQs)

O termo “background” natural tornou-se uma importante referência com o aumento da consciência ambiental e com o aumento do número de investigações de poluentes dentro do ar, água, solo e sedimentos (Matschullat et al., 2000).

O termo “background” natural diz respeito aos níveis de referência de um metal, os quais refletem processos naturais não influenciados por atividades antrópicas (Reimann e Garrett, 2005). A aplicação deste termo é dificultada por

ser praticamente impossível saber exatamente se os níveis de referência de um metal no solo são provenientes de causas naturais, e, ou antrópicas. Reimann e Garrett, (2005) ao se referirem à deposição de pequenas quantidades de elementos que são transportados em escala intercontinental para as regiões mais remotas do mundo, a partir da liberação na atmosfera de grandes massas de materiais expelidos de erupções vulcânicas e de vendavais do deserto indicam que algumas áreas podem sofrer contaminação por vias naturais, sem intervenção humana.

A concentração natural de metais pesados em solos pode ser utilizada como nível de referência para estimar o grau de poluição dos solos por estes elementos. No entanto, o mais importante é que conhecê-los pode ajudar na definição de áreas que precisam de mais estudos por causa de prováveis influências antrópicas (Horckmans et al., 2005), sendo esta última importante quando se trata de legislação ambiental e tomada de decisão política no que diz respeito à avaliação de solo contaminado.

Assim, a adoção de listas orientadoras com valores de referência de qualidade, de prevenção e investigação, devem ser a primeira etapa nas ações de monitoramento da qualidade, prevenção à poluição e diagnóstico de áreas suspeitas de contaminação. Nas últimas décadas, esforços consideráveis têm sido despendidos no desenvolvimento de política ambiental para a proteção de solo e água subterrânea em muitos países. A Holanda, por exemplo, foi o primeiro país a formalizar um programa nacional para avaliação de contaminação e estabelecimento de níveis de intervenção, considerando o solo em sua multifuncionalidade, ou seja, as funções de agricultura, ecologia, transporte e suprimento de água potável (CETESB, 2001). Após a Holanda, vários países como China (Chen et al., 1991), Áustria, Polônia, Alemanha (Kabata Pendias e Pendias, 2000), Inglaterra (McGrath e Zhao, 2006), Itália (Bini et al., 2011), seguiram seu exemplo. Trabalhos desse tipo também têm sido desenvolvidos em escala local ou regional: Flórida (Chen et al., 1999), São Paulo (CETESB, 2001), Grand Duke, Luxemburgo (Horckmans et al., 2005), Espírito Santo (Paye et al., 2010 e 2012), Himalaya (Shah et al., 2012), Mato Grosso e Rondônia (Santos e Alleoni, 2012).

No Brasil, a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) foi a precursora neste tipo de pesquisa (CETESB, 2001) ao propor os Valores

Orientadores para substâncias potencialmente tóxicas em solos no Estado de São Paulo. Os valores de referência de qualidade para metais pesados (VRQs) estabelecidos pela CETESB (2001) e compilados em 2005, serviram como base para fins de monitoramento ambiental da qualidade dos solos no Brasil durante muito tempo. Segundo Matschullat et al. (2000), a determinação dos VRQs tornou-se uma importante ferramenta nos últimos anos, principalmente, em virtude do aumento da consciência ambiental. O estabelecimento de VRQs nos solos em uma determinada região é de extrema importância na proteção da qualidade dos solos, avaliação de risco, tanto para a saúde humana quanto dos ecossistemas, bem como, para fornecer subsídios e instituir políticas regionais de conservação do solo, com o propósito de auxiliar nas decisões referentes ao controle das áreas poluídas, contaminadas e, ou, suspeitas de contaminação. No entanto, diante da problemática da extensão territorial do Brasil, percebeu-se que um valor de referência de qualidade determinado na região Sudeste, não serviria para tal fim em outras regiões do Brasil, devido às peculiaridades da diversidade geológica e de solos, bem como de clima, relevo e vegetação.

Por esta razão, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução nº 420, de 29 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo, quanto à presença de substâncias químicas, estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias tóxicas, em decorrência de atividades antrópicas, e exige que cada Estado estabeleça seus próprios valores orientadores de referência de qualidade, em virtude das suas peculiaridades regionais.

De acordo com o CONAMA (2009), a proteção do solo deve ser realizada de maneira preventiva, a fim de garantir a manutenção da sua funcionalidade ou, de maneira corretiva, visando restaurar sua qualidade ou recuperá-la compativelmente com os usos previstos. Institui ainda que a avaliação da qualidade do solo, quanto à presença de substâncias químicas, deve ser efetuada com base em três valores orientadores distintos:

- Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQs): refletem a concentração natural de uma determinada substância no solo, sem interferência antrópica (Shah et al., 2012; Zhao et al., 2007). São estabelecidos com base em análises estatísticas dos resultados laboratoriais, obtidos a partir de um conjunto

de amostras coletadas nas principais classes de solos, representativas de uma dada região.

- Valor de Prevenção (VP): é o valor de concentração limite de determinada substância no solo, tal qual ele ainda seja capaz de sustentar as suas funções principais (citadas anteriormente). Esse valor é intermediário entre o VRQ e o valor de investigação. Caso este valor seja atingido, o monitoramento e avaliação desses elevados teores serão necessários, para que decisões cabíveis sejam providenciadas, como por exemplo, extinção de possíveis fontes de contaminação, ou a averiguação de anomalias na região.

- Valor de Investigação (VI): é o valor limite de concentração de determinada substância no solo, acima do qual há um risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana, e ao desenvolvimento normal dos organismos vivos. Havendo a detecção de valores superiores ao VI, medidas de ação imediata são requeridas na área, visando o gerenciamento da contaminação de forma a remediar e reduzir o risco de poluição, bem como, minimizar as vias de exposição, restringindo o acesso de pessoas à área. Os valores de prevenção e investigação são obtidos a partir de modelos matemáticos de avaliação de risco, utilizando diferentes cenários de uso e ocupação dos solos e considerando diferentes vias de exposição (CETESB, 2001).

Para o monitoramento de áreas suspeitas de contaminação, o conhecimento dos teores naturais de metais pesados nos solos é essencial. Roca et al. (2008) enfatizam que a obtenção dos teores naturais de metais pesados é primordial ao estabelecimento dos VRQs. 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. Para isto, é necessária a coleta de um grande número de amostras de solos, de preferência em áreas de mata nativa, ou locais com mínima influência antrópica, de modo a se obter um conjunto diversificado de solos que representem os mais variados compartimentos geomorfológicos, pedológicos e geológicos da área em estudo.

Segundo Matschullat et al. (2000) em uma extensa área, grande número de amostras de solos devem ser coletadas, para que possa haver a distinção entre as fontes de origem de metais pesados no solo, se natural ou antropogênica. Biondi et al. (2011 a, b) determinaram os teores naturais de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Co e Ba utilizando pequeno número de amostras de solos, por possuírem uma coleção de solos de referência (Ribeiro, 1999; Oliveira e Nascimento, 2006) que representam a diversidade dos fatores e processos envolvidos na formação dos solos do Estado de Pernambuco.

Para a determinação dos VRQs, diversas são as metodologias analíticas e procedimentos estatísticos utilizados, o que dificulta a comparação dos VRQs obtidos (Fadigas et al., 2006; Martinez-Lladó et al., 2008; Paye et al., 2010, 2012; Bini et al., 2012). Por esta razão, a resolução 420 do CONAMA em seu Anexo 1, descreve os procedimentos desde a seleção dos tipos de solo a serem coletados, metodologias analíticas para abertura das amostras, equipamentos que devem ser utilizados para quantificação dos elementos, bem como, os métodos estatísticos a serem trabalhados os dados, como forma de padronização para obtenção dos VRQs no Brasil.

Após a publicação da resolução 420/2009 do CONAMA, alguns trabalhos foram desenvolvidos embora, não seguindo estritamente todas as suas determinações. Paye et al. (2010) estabeleceram os VRQs no Estado do Espírito Santo, utilizando o percentil 75 (quartil superior) do universo amostral para os metais As (< 12,83), Cd (< 0,13), Co (10,21), Cr (54,13), Cu (5,91), Mn (137,80), Mo (1,74), Ni (9,17), Pb (< 4,54), V (109,96) e Zn (29,87), em mg kg⁻¹, contrariando a resolução, utilizaram o método de extração EPA 3052, e perceberam que seus valores foram próximos ou abaixo dos obtidos no Estado de São Paulo (CETESB, 2001) atribuindo este fato aos solos bastante intemperizados encontrados no Estado. Não obstante, Paye et al. (2012) com o mesmo conjunto de dados, porém, utilizando outra ferramenta da estatística, técnica multivariada, observaram que os VRQs estabelecidos a partir dos grupos de solos formados, em geral, apresentaram valores inferiores, e menor amplitude, entre os percentis 90 e 75, em relação aos determinados usando o universo amostral.

Santos e Alleoni (2012) avaliaram duas metodologias para extração dos metais pesados, apresentando os valores background nos solos de Mato Grosso

e Rondônia a seguinte ordem decrescente: Cr > Zn > Cu > Co > Pb > Ni > e Cd (água régia) e Cr > Co > Cu > Pb > Zn > Ni > Cd (EPA 3051). A partir destes resultados, estes autores concluíram que é de suma importância a padronização de métodos na determinação dos VRQs.

Pedogênese e Distribuição de metais pesados em solos

A distribuição de metais pesados em solos pode ser altamente variável, tanto em extensão horizontal como em profundidade, em consequência, principalmente, da heterogeneidade do material de origem, e também da ação de outros fatores que controlam a formação dos solos (Martinez-Lladó et al., 2008). Devido a isso, há distinção entre os teores naturais de metais pesados nos solos em função do material de origem. Rochas ígneas (máficas e félsicas), sedimentares e metamórficas possuem diferenças significativas entre as concentrações de metais pesados imprimindo os teores naturais destes elementos nos solos (Alloway, 1990).

Solos originados de rochas básicas, em função de sua maior riqueza em metais pesados, apresentam maiores teores destes elementos que aqueles provenientes de outros materiais, como granitos, gnaisses, calcários, arenitos e sedimentos diversos (Fadigas et al., 2010). No Sudoeste da Nigéria, altas proporções de óxido de ferro (18-20%) foram obtidas em solos intemperizados sobre rochas do embasamento cristalino (granitos e gnaisses) (Tijani et al., 2006). Estudando o comportamento geoquímico de Ni, Cr, Cu, Zn e Pb em Cambissolos desenvolvidos sobre rochas basálticas, Soubrand-Colin et al. (2007) observaram que a distribuição dos metais foram afetadas por descontinuidade litológica, sendo o Zn e Cu controlados pela matéria orgânica, enquanto que, o Cr e o Ni são influenciados pelos processos pedogenéticos. Todavia, Palumbo et al. (2000) verificaram fracas influências dos processos pedogenéticos na distribuição de Cr, Ni, Pb, Zn, e Cu em solos desenvolvidos sob material piroclástico. Em solos de referência do Estado de Pernambuco, Biondi (2010) observou que o teor natural de metais pesados não pode ser relacionado diretamente ao material de origem dos solos, visto que os processos pedogenéticos parecem ser um fator decisivo no teor de Fe, Mn, Ba, Cr, Zn, Pb, Cd, As e Hg, enquanto que Cu, Ni e Co puderam ser diretamente relacionados ao material de origem.

Conforme Palumbo et al. (2000), solos desenvolvidos a partir de materiais de origem sedimentar são distinguidos claramente em suas concentrações de metais, dos solos desenvolvidos em materiais de origem vulcânica. A exceção foi encontrada por estes mesmos autores na Silícia, Itália, onde Luvisolos e Chernossolos livres de carbonatos foram marcadamente enriquecidos em metais pesados, comparados a calcários subjacentes, devido à formação de óxidos de Fe-Mn e acumulação de argila. Em solos da Catalonia, NE da Espanha, Tume et al. (2010), obtiveram altas concentrações de Cd, Pb e Zn em solos derivados de calcário, enquanto, nos solos formados a partir de arenitos, foram observados os menores valores entre os metais estudados. Zhang et al. (2002) afirmam que a influência do material de origem sobre os metais pesados tende a diminuir em solos mais desenvolvidos. Nael et al. (2009) observaram que em solos pouco desenvolvidos os teores de Fe, Co, Cr, Mn, Ni, Pb e V foram fortemente controlados pela composição geoquímica e material de origem.

O intemperismo das rochas é um dos principais processos naturais de entrada de metais no sistema solo. Ao aflorarem na superfície da terra, as rochas são submetidas aos processos intempéricos responsáveis pelas modificações físicas (desagregação), e químicas (decomposição), sendo o produto dessas rochas alteradas os saprólitos, e posteriormente o solo (Toledo et al., 2009).

Os minerais formadores das rochas apresentam distintas susceptibilidades ao intemperismo, a depender das suas características intrínsecas e das condições do ambiente. No momento em que a rocha é exposta ao intemperismo químico e físico, alguns minerais são alterados mais rapidamente que outros, formando novos minerais, passíveis de perdas de seus constituintes. Então, à medida que o intemperismo vai atuando sobre esses minerais (a depender da estabilidade ou da resistência) (Kampf et al., 2009), os processos pedogênicos (adição, perda, transformação e translocação), são impulsionados por fatores ligados diretamente as propriedades das rochas (mineralogia, estrutura e textura), e, também, por condições ambientais (chuva, temperatura, topografia e circulação de água), vegetação e uso da terra (Soubrand-Colin et al., 2007). Tijani et al. (2006), mostram claramente que a diferença na concentração de metais pesados entre os horizontes do solo e a zona intermediária do saprólito subjacente é o resultado da redistribuição feita pelos processos pedogenéticos. Roca et al.

(2008) afirmam que os processos de formação dos solos modificam o regolito e redistribui os conteúdos de metais pesados nos horizontes dos solos.

Diante do exposto, verifica-se que os fatores de formação e os processos pedogenéticos influenciam fortemente não só o teor total de metais pesados, como também governam a distribuição e o comportamento desses elementos dentro dos horizontes dos perfis (Sharma et al., 2005), principalmente por meio da sorção e dessorção, e da formação de várias espécies de elementos (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Soubrand-Colin et al., 2007). Segundo Nael et al. (2009), a distribuição de metais pesados no interior dos perfis é influenciada principalmente nos solos que apresentam horizontes argilosos, sendo observado teores de metais mais elevados nos horizontes iluviais, B textural, e B espódico. A fração argila e a matéria orgânica do solo são propriedades essenciais que influenciam a concentração de metais pesados, ambos contribuem significativamente para a capacidade de troca de íons, que é fundamental para fixar metais (Tume et al., 2010).

Atualmente, a construção de mapas de distribuição de metais pesados em escala estadual, está sendo amplamente utilizado como forma de identificar áreas de geoquímica relativamente homogênea, e conjuntamente com outras informações relevantes, como geologia estadual, topografia, estradas de rodagem, instalações urbanas e industriais, entre outras, inferir se os processos que governam a distribuição de metais específicos no solo são de origem natural ou antropogênica (Martinez-Lladó et al., 2008; Lado et al., 2008).

Fator de enriquecimento de metais pesados em solos

Como discutido anteriormente, os teores de metais pesados nos solos são resultantes de fontes naturais, atividades antropogênicas, e, ou combinação de ambas. Técnicas de normalização têm sido utilizadas com o propósito de diferir entre as ocorrências naturais de metais em solos e as fontes antropogênicas (Muñoz-Barbosa et al., 2012).

O fator de enriquecimento (FE) foi inicialmente desenvolvido para especular sobre a origem dos elementos na atmosfera, precipitação ou água do mar (Duce et al., 1975). Seu uso foi progressivamente estendido ao estudo de solos, sedimentos de lagos, turfa, rejeitos e outros materiais ambientais (Loska et

al., 1997). Atualmente, a abordagem do FE está sendo amplamente utilizada para avaliar os efeitos dos processos pedogenéticos e outros fatores não litogênicos, como por exemplo, influência antrópica, na abundância de elementos no solo (Dragovic´ et al., 2008; Nael et al., 2009).

O FE expressa a relação entre a abundância do elemento de interesse e um elemento litogênico conservador, sem origem antrópica significativa, comparativamente à relação correspondente entre os dois elementos no material de origem (Bowen, 1979). Este fator é calculado dividindo-se a concentração de um metal de interesse (M) pelo elemento de referência (X) na amostra de solo. O resultado obtido é então dividido por uma relação considerada constante ($[M]_{\text{crosta}}/[X]_{\text{crosta}}$). Esta normalização tem sido criticada pelo fato de se comparar um valor absoluto obtido pelo cálculo acima, a um valor arbitrário ou faixa de valores que indicariam sugestão de contaminação (Reimann e Caritat, 2005). Esses mesmos autores sustentam que os resultados desta normalização são mais coerentes quando os valores são comparados no sentido relativo sobre uma determinada área, e interpretados mediante todos os processos físicos e químicos envolvidos neste local.

Todavia, muitos são os valores arbitrários utilizados para designar se a concentração de um determinado metal pesado encontrado no solo é de origem natural, ou se este foi introduzido por outras fontes. Duce et al. (1975) enfatizam que um elemento é de origem natural ou geogênico se o seu FE for próximo da unidade; enriquecimentos com elementos (de origem não natural) deve resultar em FE acima da unidade. Alagarsamy e Zhang (2010) designam a concentração de um metal no solo como natural quando o $FE=1$, enriquecido quando o $FE>1$ e empobrecido quando $FE<1$. Rubio et al. (2000), consideram um solo com contaminação moderada com valores de FE entre 1 e 3, forte $FE>3$, e severa $FE>6$. Segundo Fachinelli et al. (2001), um enriquecimento pedogeoquímico natural não produz um valor de FE superior a 2. Valores de FE maiores do que 2, apontam fortes indícios de adição antrópica na área em questão.

Portanto, como estabelecido no conceito de FE, que ao se obter um valor abaixo de um limite determinado temos um processo natural e, acima deste, há indício de contaminação, verifica-se que a escolha de uma constante, ou elemento referência adequado para a relação ($[M]_{\text{amostra}}/[X]_{\text{amostra}}$) é primordial para obtenção de dados mais concisos (Reimann e Caritat, 2005). Os elementos

geralmente considerados como referência são Al, Li, Sc, Zr ou Ti, embora algumas vezes Fe (Dragovic et al., 2008; Shah et al., 2012) e Mn (Loska et al., 1997) tenham sido utilizados. O elemento de referência deve ser pouco afetado por processos intempéricos e deve apresentar mínima variabilidade de ocorrência (Loska et al., 1997). Tejan-Kella et al. (1991) e Anda et al. (2009) indicam o zircão como o mineral mais resistente ao intemperismo químico. Existem poucas evidências de que zircão em si pode ser propenso ao intemperismo químico, especialmente em condições alcalinas (Tejan-Kella et al., 1991). Taboada et al. (2006), em estudo mineralógico, revelaram que o Zr está presente exclusivamente em zircões, enquanto, o Ti ocorre em rutilo, ilmenita e titanita, mas, principalmente, como um componente estrutural da biotita. Blaser et al. (2000) determinaram FE para vários metais pesados em solos de floresta na Suíça usando Zr como referência e observaram que os elementos traços mostraram padrões completamente diferentes em profundidade, possivelmente devido aos diferentes padrões de processos naturais, como também de origem antropogênica. Tijani et al. (2006) encontraram vários graus de enriquecimento de Pb, Rb, Sr e Ba em ambiente moderadamente intemperizado de composição granito-gnaiss e xisto-quartzito. Em contraste, observaram depleção dos mesmos elementos nos solos fracamente intemperizados de rochas pegmatíticas. Martinez-Cortizas et al. (2003) observaram alteração na distribuição vertical de Cu, Zn e, mais frequentemente, de Pb, e atribuíram esse fato, ao enriquecimento desses elementos na camada superficial do solo em virtude de entradas antrópicas.

Neste contexto, verifica-se que o FE é uma ferramenta extensivamente utilizada para discriminar entre fontes naturais e antropogênicas para elementos em solos. No entanto, este fator não deve ser considerado isoladamente, sendo necessária a análise de todo o cenário geo-morfo-pedológico do ambiente de origem dos solos em estudo. Além disso, o FE deve ser utilizado com bastante cautela, principalmente se o conjunto de dados não mostrar nenhuma tendência que forneça uma indicação do grau de liberação de fontes naturais, ou indicativo de interferências exógenas.

Referências Bibliográficas

ABREU JUNIOR, C.H.; BOARETTO, A.E.; MURAOKA, T.; KIEHL, J.C. Uso agrícola de resíduos orgânicos potencialmente poluentes: propriedades químicas do solo e produção vegetal. In: Vidal-Torrado et al. (ed). **Tópicos de Ciência do Solo**. Vol. IV, Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. pg. 391 - 470.

ALAGARSAMY, R.; ZHANG, J. Geochemical characterization of major and trace elements in the coastal sediments of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 161, p. 161–176, 2010.

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*, v. 27, n 4, p. 729-737, 2005.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1990.

ANDA, M.; CHITTLEBOROUGH, D.J.; Fitzpatrick, R.W. Assessing parent material uniformity of a red and black soil complex in the landscapes. **Catena**, v. 78, p. 142–153, 2009.

BAIZE, D.; STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedogeochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. **Science Total Environmetal**. v.264, p.127–139, 2001.

BINI, C.; SARTORI, G.; WAHSHA, M.; FONTANA, S. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. **Journal of Geochemical Exploration**, n. 109, p. 125–133, 2011.

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**, v. 35, p. 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**, v. 35, p. 1819-1826, 2011b.

BLASER, P.; ZIMMERMANN, S.; LUSTER, J.; SHOTYK, W. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. **The Science of the Total Environment**, v. 249, p. 257-280, 2000.

BOWEN, H. J. M. **Environmental chemistry of the elements**. New York: Academic Press, 1979: pp. 333.

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**, v.160,p.131–142, 2010.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. DOROTHY C.P. CASARINI et al., São Paulo: **CETESB**, 2001. 73p. (Série Relatórios Ambientais).

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y.; ADRIAN, D. C. Background concentrations of elements in soils of China. **Water Air Soil Pollution.**, v. 57- 58, p. 699–712, 1991.

CHEN, M.; MA, L.Q.; HARRIS, W.G.; HORNESBY, A.G. Background Concentrations of Trace Metals in Florida Surface Soils: Taxonomic and Geographic Distributions of Total-total and Total-recoverable Concentrations of Selected Trace Metals. **Soil and Water Science Department University of Florida**. 1999.

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

DRAGOVIC´, S.; MIHAILOVIC´, N.; GAJIC, B. Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. **Chemosphere**, n. 72, p. 491–495, 2008.

DUCE, R. A., HOFFMANN, G.L., ZOLLER, W. H. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural? **Science**, v. 187, p.59– 61, 1975.

FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO N.M.B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO A.A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n.3, p.699–705, 2006.

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**, v.67, n.1, p.53-59, 2010.

FREITAS, E.V.S.; NASCIMENTO, C.W.A.; SOUZA, A.P.; SILVA, F.B.V. Citric acid-assisted phytoextraction of lead: A field experimente. **Chemosphere**, 2013 (prelo).

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**, v.193-194, 200–212, 2013.

HORCKMANS, L.; SWENNEN, R.; DECKERS, J.; MAQUIL, R. Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. **Catena**, v. 59, p. 279–304, 2005.

JIA, N.; SUN, L.; HE, X.; YOU, K.; ZHOU, X.; LONG, N. Distributions and impact factors of antimony in topsoils and moss in Ny-Ålesund, Arctic. **Environmental Pollution**, v. 171, p. 72-77, 2012.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer, 450p, 2007.

KABATA-PENDIAS, A. PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants – 3^a ed.** Boca Raton, Florida: CRC Press, 2000. 315p.

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J.J. **Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio**. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F., eds. Química e mineralogia do solo (Parte I – Conceitos básicos). Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 1, p. 573- 610, 2009.

LADO, L.R.; HENGL, T.; REUTER, H. Heavy metals in European soils: a geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. **Geoderma**, v. 148, p.189–99, 2008.

LOSKA, K.; CEBULA, J.; PELCZAR, J.; WIECHULA, D.; KWAPULINSKI, J. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. **Water, Air, and Soil Pollution**, n.93, p.347-365, 1997.

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**, v. 425, p. 66–74, 2012a.

LU, Z.; CAI, M.; WANG, J.; YANG, H.; HE, J. Baseline values for metals in soils on Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica: the extent of anthropogenic pollution. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 184, p. 7013–7021, 2012b.

MARTINEZ CORTIZAS, A.; GARCIA-RODEJA, E.; NOVOA MUNOZ, J.C.; PONTEVEDRA POMBAL, X.; BUURMAN, P.; TERRIBILE, F. Distribution of some selected major and trace elements in four Italian soils developed from the deposits of the Gauro and Vico volcanoes. **Geoderma**, v. 117, p. 215–224, 2003.

MARTINEZ-LLADÓ, X.; VILÀ, M.; MARTÍ, V.; ROVIRA, M.; DOMÈNECH, J.A.; PABLO, J. Trace Element Distribution in Topsoils in Catalonia: Background and Reference Values and Relationship with Regional Geology. **Environmental Engineering Science** v. 25, n. 6, 2008.

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**, v. 111, p. 429-435, 2001.

MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochemical background – can we calculate it? **Environmental Geology**, v. 39, p. 9, 2000.

McGRATH, S.P.; ZHAO, F.J. Ambient background metal concentrations for soils in England and Wales. Science Report SC050054, **Environment Agency**, 2006.

MENDES, A.M.S.; DUDA, G.P.; NASCIMENTO, C.W.A.; LIMA, J.A.G.; MEDEIROS, A.D.L. Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.8, p.791–796, 2010.

MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N.; GIBBS, B.F. Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, v. 60: 193-207, 2001.

MUÑOZ-BARBOSA, A.; GUTIÉRREZ-GALINDO, E.A.; DAESSLÉ, L.W.; OROZCO-BORBÓN, M.V.; SEGOVIA-ZAVALA, J.A. Relationship between metal enrichments and a biological adverse effects index in sediments from Todos Santos Bay, northwest coast of Baja California, México. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 405–409, 2012.

NAEL, M.; KHADEMI, 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**, n. 152, p. 157–170, 2009.

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

PALUMBO, B.; ANGELONE, M.; BELLANCA, A.; DAZZI, C.; HAUSER, S.; NERI, R.; WILSON, J. Influence of inheritance and pedogenesis on heavymetal distribution in soils of Sicily, Italy. **Geoderma**, v. 95, p. 247-266, 2000.

PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P.; FERNANDES FILHO, E.I.; DIAS, L.C.P.; CASTRO, M.L.O.; MELO, S.B.; FRANÇA, M.M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 34:2041-2051, 2010.

PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V.; MELO, S.B. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 36, n.3, p. 1031-1042, 2012.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. Soil and Environmental Quality. p. 331-361, 2005.

REIMANN, C.; CARITAT, P. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. **Science of the Total Environment**, n. 337, p. 91– 107, 2005.

- REIMANN, C.; GARRETT, R.G. Geochemical background—concept and reality. **Science of the Total Environment**, v. 350, p. 12– 27, 2005.
- RIBEIRO, M.R. Caracterização e classificação dos solos de referência do Estado de Pernambuco; Universidade Federal Rural de Pernambuco. Impresso: Recife, Pernambuco, Brasil. 1999.
- 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**, v. 96, p.77–85, 2008.
- RUBIO, B.; NOMBELA, M.A.; VILAS, F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. **Marine Pollution Bulletin-Journal**, v. 40, p. 968–98, 2000.
- SÁNCHEZ, L.E.; ANJOS, J.Â.S.A. Plano de gestão ambiental para sítios contaminados por resíduos industriais - O caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. **Bahia Análise Dados**, v. 10, p. 306-309, 2001.
- 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.**, v. 184, p. 1243–1252, 2012.
- SHARMA, B.D.; MUKHOPADHYAY, S.S. ARORA, H. Total and DTPA-extractable micronutrients in relation to pedogenesis in some Alfisols of Punjab, India. *Soil Science*, n. 7, p. 559-572, 2005.
- 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**, v. 19, p. 3362–3370, 2012.
- SHI, G.T., CHEN, Z.L., XU, S.Y., ZHANG, J., WANG, L., BI, C.J., TENG, J.Y. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China. **Environmental Pollution**, v. 156, p. 251–260, 2008.
- SIMASUWANNARONG, B.; SATAPANAJARU, T.; KHUNTONG, S.; PENGTHAMKEERATI, P. Spatial Distribution and Risk Assessment of As, Cd, Cu, Pb, and Zn in Topsoil at Rayong Province, Thailand. **Water Air & Soil Pollution**, v. 223, p. 1931–1943, 2012.
- SINGH, A.; SHARMA, R.K.; AGRAWAL, M.; MARSHALL, F.M. Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India. **Food and Chemical Toxicology**, n. 48, p. 611–619, 2010.

SOUBRAND-COLIN, M.; NEEL, C.; BRIL, H.; GROSBOIS, C.; CANER, L. Geochemical behaviour of Ni, Cr, Cu, Zn and Pb in an Andosol–Cambisol climosequence on basaltic rocks in the French Massif Central. **Geoderma**, n. 137, p. 340–351, 2007.

TABOADA, T.; CORTIZAS, A. M.; GARCÍA, C.; GARCÍA-RODEJA, E. Particle-size fractionation of titanium and zirconium during weathering and pedogenesis of granitic rocks in NW Spain. **Geoderma**, v. 131, p. 218-236, 2006.

TEJAN-KELLA, M.S.; FITZPATRICK, W.; CHITTLEBOROUGH, D.J. Scanning electron microscope study of zircons and rutiles from a podzol chronosequence at Cooloola, Queensland, Australia. **Catena**, n. 18, p. 11-30, 1991.

TIJANI, M.N.; OKUNLOLA, O.A.; ABIMBOLA, A.F. Lithogenic concentrations of trace metals in soils and saprólitos over crystalline basement rocks: A case study from SW Nigeria. **Journal of African Earth Sciences**, n. 46, p. 427–438, 2006.

TOLEDO, M.C.M.; OLIVEIRA, S.M.B.; MELFI, A.J. Da rocha ao solo: intemperismo e pedogênese. In: TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T.R.; TOLEDO, M.C.M.; TAIOLI, F. (Eds.) **Decifrando a terra**. 2ª ed. 2009. p. 210-239.

TUME, P.; BECH, J.; REVERTER, F.; BECH, J.; LONGAN, L.; TUME, L.; SEPÚLVEDA, B. Concentration and distribution of twelve metals in Central Catalonia surface soils. **Journal of Geochemical Exploration**, 2010.

WEBER, J. Biogeochemical processes and role of heavy metals in the soil environment. **Geoderma**, v. 122, p. 105-107, 2004.

ZHANG, C.; WANG, L.; LI, G.; DONG, S.; YANG, J.; WANG, X. Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from intertidal flats of Bohai Bay, India. **Applied Geochemistry**, n. 17, p. 59–68, 2002.

ZHAO, F.J.; MCGRANT, S.P.; MERRINGTON. Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soil for risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 148, p. 221-229, 2007.

CAPÍTULO I

TEORES NATURAIS E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO RIO GRANDE DO NORTE

Capítulo 1: Teores Naturais e Valores de Referência de Qualidade de Metais Pesados em Solos do Rio Grande do Norte

Resumo: O crescimento industrial e populacional tem influenciado os teores de metais pesados nos solos e impactado a qualidade deste recurso. A determinação dos teores naturais é o primeiro passo para definição dos valores orientadores de qualidade do solo, os quais são primordiais para a elaboração de uma legislação direcionada ao monitoramento de metais pesados baseados em uma realidade regional. Neste contexto, as agências de proteção ambiental vêm despendendo esforços para o estabelecimento de índices que possam identificar áreas suspeitas de contaminação. Valores de Referência de Qualidade para Solos (VRQs) refletem a concentração natural de uma determinada substância no solo, sem interferência antrópica. O objetivo desse trabalho foi determinar os teores naturais dos metais Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V e Zn nos solos do Estado do Rio Grande do Norte (RN) e, a partir destes, estabelecer os VRQs para o Estado. Foram coletadas 416 amostras de solo em áreas de mata nativa, com mínima influência antrópica. Caracterização química e física foi executada, bem como, extração de metais pelo método EPA-3051A. Os metais Ag, Ba, Sb e V foram determinados por espectrometria de emissão ótica e Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn por espectrofotômetro de absorção atômica. Correlações significativas e positivas foram obtidas entre os metais e pH, CTC, CO, silte e argila e negativas com os teores de areia. Os teores naturais dos metais Fe e Mn foram superiores aos determinados em solos de outras regiões do país, o que se deve a composição do material de origem do Estado. Os VRQs do Estado do RN (Ag 0,88; Ba 58,91; Cd 0,10; Co 15,41; Cr 30,94; Cu 13,69; Ni 19,84; Pb 16,18; Sb 0,18; V 28,71 e Zn 23,85 mg kg⁻¹) são menos permissivos apresentando maior rigor para o monitoramento ambiental do que os de outros Estados do Brasil. A análise fatorial de confirmação dos dados mostrou-se eficiente para obtenção de VRQs mais confiáveis.

Palavras-chave: Elementos traços; contaminação de solo; poluição de solo; monitoramento ambiental.

Natural concentrations and reference values for heavy metals in soils of Rio Grande do Norte State, Brazil

Abstract: Industrial development and population growth have influenced the heavy metal concentrations in soils as well as impacted the soil quality. In this scenario, environmental protection agencies have been concerned on establishing heavy metal quality reference values (QRV) in order to identify contaminated sites. A first step for QRV establishment is the determination of natural concentrations of metals in soil which represent the metal concentrations with no anthropogenic interference. The work was carried out to determine natural soil concentrations and provide soil reference values for the metals Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V, and Zn in soils of the Rio Grande do Norte state according to the Brazilian legislation. The study analyzed 416 soil samples taken from areas with minimal anthropic interference. These samples were digested by USEPA 3051A method and the metals were measured by ICP-OES or flame atomic absorption (FAA). Positive correlations were obtained for metals with pH, CEC, OC, silt and clay contents. Fe and Mg were found in concentrations higher than other Brazil regions and are due to the parent material high in these elements. The results showed that regional geochemical surveys are essential to establish QRV for heavy metals. For example, QRV for the soils of Rio Grande Norte were more restrictive than QRV adopted for other Brazilian states. The confirmation factorial analysis was useful for obtaining QRV more reliable. Such analysis indicated that these values could be obtained from two replicates only.

Key words: Trace elements; soil contamination; soil pollution; environmental monitoring.

1 Introdução

Os teores de metais pesados no solo tem origem litogênica e antropogênica. Por esta razão, é difícil quantificar o background natural ou o teor natural destes elementos nos solos (Reimann e Garret, 2005; Zhao et al., 2007; Shah et al., 2012). Matschullat et al. (2000) definem “background” natural como uma medida relativa para distinguir entre a concentração natural de um elemento e a concentração influenciada antropicamente. Informações sobre “background” natural de metais pesados em solos são úteis para avaliar as atuais condições geoquímicas e servem de base para avaliação das mudanças nas concentrações destes elementos.

Nas últimas décadas, o impacto do crescimento industrial e populacional tem influenciado os teores de metais pesados nos solos. Reimann e Garret (2005) destacam que algumas áreas podem sofrer alterações nos teores de metais por vias naturais, sem intervenção humana, ao se referirem à deposição de pequenas quantidades desses elementos transportados em escala intercontinental para as regiões mais remotas do mundo, pela liberação na atmosfera de grandes massas de materiais expelidos de erupções vulcânicas e ação de tempestades no deserto. Muitas vezes, entretanto, entrada de elementos químicos provenientes de fontes antropogênicas excede a contribuição oriunda de fontes naturais (Tume et al., 2010; Bini et al., 2011; Lu et al., 2012a).

Dada 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). Por esta razão, a determinação do teor natural de metais pesados 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). Matschullat et al. (2000) também ressaltam a importância da coleta de um grande número de amostras de solos para a determinação dos teores naturais de metais em áreas extensas.

Sob o ponto de vista da legislação ambiental, a determinação dos teores naturais é o primeiro passo para definição dos valores orientadores de qualidade do solo, que são primordiais para o monitoramento e intervenção legal de acordo com a realidade local e regional (Biondi et al., 2011a), evitando intervenções

inadequadas que incorram em prejuízos financeiros e sociais (Baize e Sterckeman, 2001; Horckmans et al., 2005).

No Brasil, há três valores orientadores distintos: Valor de Referência de Qualidade (VRQ), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI). O CONAMA (2009) compilou os VPs e VIs do Estado de São Paulo (CETESB, 2001), exigindo que até o final de 2013 todos os Estados da Federação determinem seus próprios VRQs. Os VRQs são estabelecidos com base em análises estatísticas dos resultados laboratoriais, obtidos a partir de um conjunto de amostras coletadas nas principais classes de solos, representativas de uma dada região.

Muitos países possuem listas de valores orientadores bem definidas. A Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa nacional para avaliação de contaminação e estabelecimento de níveis de intervenção, considerando o solo em sua multifuncionalidade, ou seja, as funções de agricultura, ecologia, transporte e suprimento de água potável (CETESB, 2001). Após a Holanda, vários países como China (Chen et al., 1991), Áustria, Polônia, Alemanha (Kabata Pendias e Pendias, 2000), Inglaterra (McGrath e Zhao, 2006), Itália (Bini et al., 2011), seguiram seu exemplo. Trabalhos desse tipo também têm sido desenvolvidos em escala local ou regional: Flórida (Chen et al., 1999), Grand Duke, Luxemburgo (Horckmans et al., 2005), Himalaya (Shah et al., 2012). No Brasil, apenas o Estado de São Paulo (CETESB, 2001) e Minas Gerais têm VRQs estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Neste sentido, o CONAMA através da Resolução nº 420, de 29 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo, quanto à presença de substâncias químicas determina que cada Estado da Federação estabeleça seus próprios valores orientadores de referência de qualidade, em virtude de peculiaridades geomorfológicas, pedológicas e geológicas da área em estudo.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais dos metais Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V e Zn nos solos do Estado do Rio Grande do Norte, e a partir destes, estabelecer os VRQs para este Estado. Adicionalmente, este estudo representa um importante levantamento geoquímico para um grande número de amostras de solos tropicais.

2 Material e Métodos

2.1 Local do estudo

A base para seleção dos locais de amostragem foi o mapa exploratório de reconhecimento de solos do Estado do RN (escala 1:500.000) (Anexo 1) (Brasil, 1968) e o arcabouço geológico do Rio Grande do Norte adaptado de Medeiros et al. (2010) (Figura 1). Este procedimento visou definir as principais classes de solos e contextos geológicos aos quais as amostras de solos pertencem. Também foram considerados para essa amostragem, o relevo e o clima, de forma que as amostras de solo abrangessem os compartimentos geomorfológicos, pedológicos e geológicos mais representativos do Estado. As principais classes de solos encontradas no Estado foram: Argissolos; Latossolos; Cambissolos; Espodosolos; Luvisolos e Neossolos.

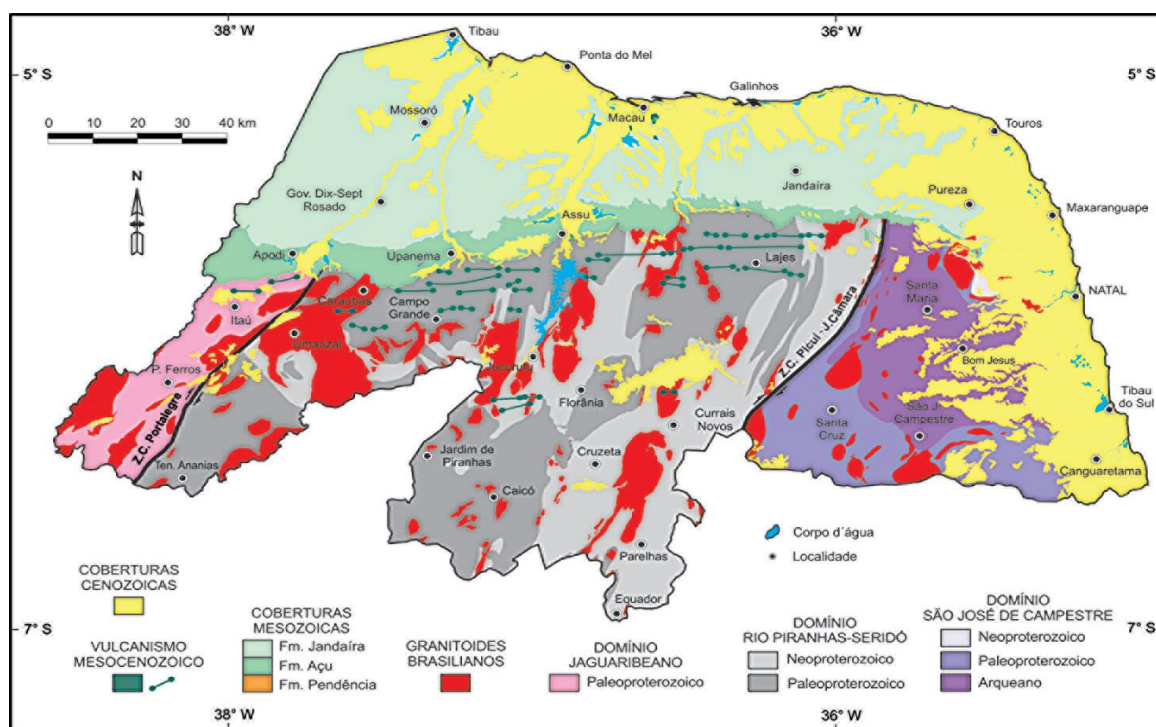


Figura 1: Arcabouço geológico do Estado do Rio Grande do Norte (Medeiros et al., 2010).

Com base nos princípios descritos acima, foram selecionados 104 locais para coleta de amostras de solos. Dos quais, 67 pontos locados de acordo com a descrição da localização dos perfis no Boletim Técnico 21 (Brasil, 1968), sendo os

demais pontos selecionados de forma a abranger toda a extensão territorial do Estado (Figura 2). 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, perfazendo um universo amostral de 416 amostras de solo em todo o Estado. As amostras de solo foram coletadas utilizando trados confeccionados em aço inoxidável, na profundidade de 0 – 20cm, em áreas de mata nativa, e, ou em estradas secundárias, evitando-se áreas de cultivo e de maior trafegabilidade, visando minimizar a influência antrópica. Os locais amostrados foram georeferenciados e alocados conforme o mapa de distribuição dos pontos (Figura 2), utilizando-se de aparelho GPS (Garmin Map 60C Sx, precisão de ± 8 m), sendo os dados plotados com auxílio de sistema de informação geográfica (SIG) ArcGis 9.3.

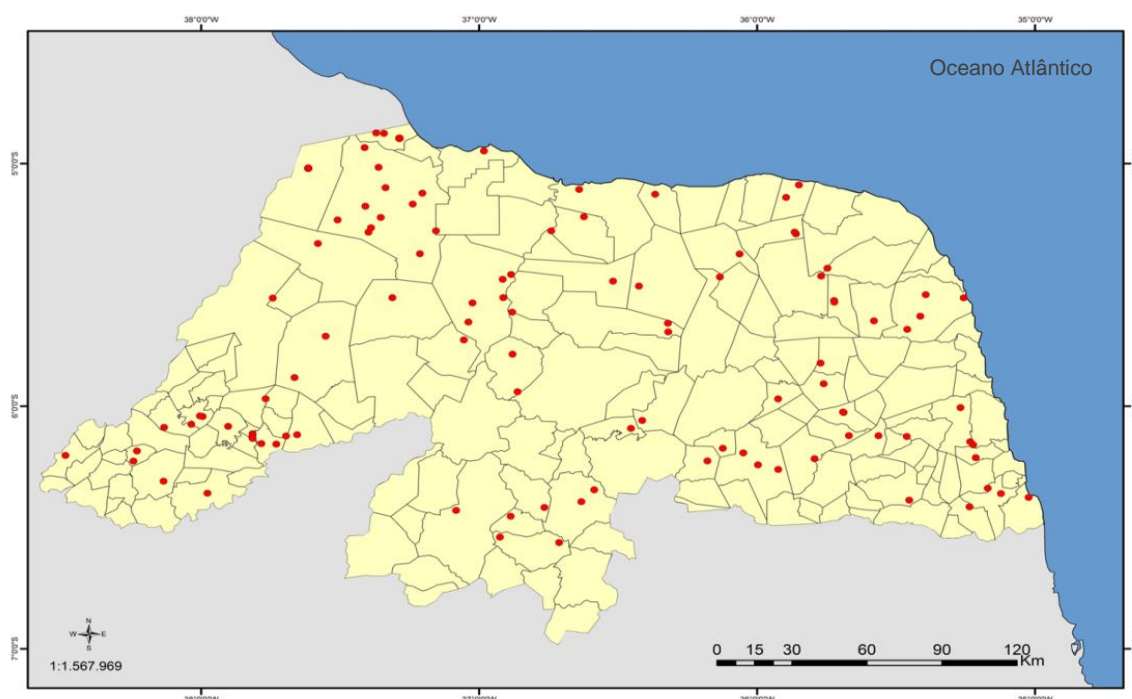


Figura 2: Distribuição dos locais de coleta de solo no Estado do Rio Grande do Norte.

Os municípios, coordenadas geográficas, classes de solo, contextos geológicos e classes texturais dos solos são informados no Quadro 1.

Quadro 1: Municípios, coordenadas, classes de solos, contextos geológico e classes texturais das amostras de solo coletadas

Municípios	Coordenadas S/W	Classe de Solo	Contexto Geológico	Classe textural
Baía Formosa	06°22'31"/ 35°01'23,2"	Neossolo Quartzarênico	SA	A
Canguaretama	06°21'33,3"/ 35°07'21,4"	Argissolo	SA	FAA
Pedro Velho	06°24'50"/ 35°14'07,7"	Neossolo Quartzarênico	SA	FA
Santo Antônio	06°23'11,2"/ 35°27'09,1"	NC	C	FA
Santa Cruz 1	06°14'27,5"/ 35°59'48,2"	NC	C	FA
Santa Cruz 2	06°15'34,9"/ 35°55'25,3"	NC	C	AF
Tangará	06°12'57"/ 35°47'36,4"	Neossolo Quartzarênico	C	A
Santa Cruz 3	06°11'31"/ 36°02'59,2"	NC	C	AF
Campo Redondo 1	06°10'21,4"/ 36°07'23,9"	NC	C	FA
Campo Redondo 2	06°13'29"/ 36°10'43,2"	Vertissolo	C	FA
Cerro Corá	06°03'29,5"/ 36°24'47,8"	Latossolo	C	A
Lagoa Nova	06°05'26,9"/ 36°27'13,3"	NC	C	AF
Acaí 1	06°20'37,6"/ 36°35'10,0"	Neossolo Regolítico	C	FA
Acaí 2	06°23'34,2"/ 36°37'55,7"	Neossolo Litólico	C	FA
Jardim do Seridó 1	06°33'40,8"/ 36°42'43,8"	Neossolo Litólico	C	AF
Jardim do Seridó 2	06°32'20,0"/ 36°55'30,6"	Luvissolo	C	FA
Cruzeta	06°25'00,2"/ 36°45'54,3"	Luvissolo	C	FA
São José de Mipibu	06°27'10,8"/ 36°53'11,4"	NC	C	FA
Caicó	06°25'43,2"/ 37°04'57,3"	NC	C	FA
Santana do Matos	05°56'23,5"/ 36°51'41,9"	Luvissolo	C	AF
São Rafael	05°47'05,7"/ 36°52'46,7"	Vertissolo	C	FA
Assú 1	05°33'05,9"/ 36°54'47,4"	Neossolo Quartzarênico	SA	A
Assú 2	05°28'34,6"/ 36°54'54,8"	Planossolo	SA	FAA
Assú 3	05°27'24,1"/ 36°53'05,0"	Neossolo Flúvico	SA	FAS
Ipanguaçu	05°36'41,7"/ 36°52'52,0"	Solo de várzea	SA	Ar
Assú 4	05°39'08,7"/ 37°02'18,4"	Latossolo Vermelho Amarelo	SA	A
Assú 5	05°34'24,6"/ 37°01'25,6"	NC	SA	A
Mossoró 1	05°10'30,1"/ 37°24'33,5"	Argissolo	SA	FAA
Baraúna	05°02'21,7"/ 37°44'07,3"	NC	SC	FArg
Mossoró 2	05°05'55,1"/ 37°20'12"	Argissolo Amarelo	SA	A
Mossoró 3	05°0'52,8"/ 37°21'42,9"	Latossolo	SA	AF
Mossoró 4	04°56'00,2"/ 37°24'43,7"	Latossolo	SA	A
Mossoró 5	04°50'06,8"/ 37°20'12,5"	Neossolo Quartzarênico	SA	A
Mossoró 6	04°52'22"/ 37°22'12,9"	Neossolo Quartzarênico	SA	A
Mossoró 7	04°52'30"/ 37°20'32"	NC	SA	AF
Areia Branca 1	04°56'50,4"/ 36°58'56,4"	Cambissolo ou Argissolo	SA	A
Areia Branca 2	05°07'17,2"/ 37°12'15,7"	Luvissolo	SA	FAA
Mossoró 8	05°09'58,3"/ 37°14'19,2"	NC	SA	Ar
Mossoró 9	05°13'17,1"/ 37°21'14,1"	Planossolo	SC	Ar
Mossoró 10	05°15'49,4"/ 37°23'19,6"	Chernossolo	SC	Ar
Mossoró 12	05°16'55,4"/ 37°23'53,5"	Cambissolo	SC	AA
Caraúbas 1	05°42'39,1"/ 37°33'08,0"	Neossolo Regolítico	C	A
Caraúbas 2	05°52'53,3"/ 37°39'50,8"	Argissolo	C	A
Olho D'água Borges	05°58'07,9"/ 37°46'04,5"	Argissolo Vermelho	C	FA
Martins	06°04'56,2"/ 37°54'10,8"	Latossolo	C	AA
Lucrécia 1	06°06'45,1"/ 37°48'53,8"	Gleissolo	C	AF
Lucrécia 2	06°07'16,9"/ 37°48'54,4"	NC	C	FAA
Lucrécia 3	06°07'56,2"/ 37°48'53,9"	Argissolo Vermelho	C	FAA
Almino Afonso 1	06°09'19,6"/ 37°43'46,3"	Neossolo Litólico	C	FA
São José de Mipibu 1	06°00'18,9"/ 35°16'06,1"	Latossolo	SA	AF
São José de Mipibu 2	06°08'43,8"/ 35°13'59,5"	NC	SA	A
São José de Mipibu 3	06°09'30,2"/ 35°13'20,9"	NC	SA	A
Goianinha	06°20'15,2"/ 35°10'12,0"	NC	SA	A
Ares	06°12'40,9"/ 35°12'47,7"	Latossolo	SA	A
Lagoa Salgada	06°07'26,5"/ 35°27'39,9"	Argissolo	C	AF
Januário Cicco	06°07'14,7"/ 35°33'47,6"	Argissolo	C	AF
Presidente Juscelino	06°07'14,1"/ 35°40'10,8"	Argissolo	C	A
Senador Elói de Souza 1	06°01'29,9"/ 35°41'19,6"	Argissolo	C	AF
Senador Elói de Souza 2	06°01'23,7"/ 35°41'27,6"	Neossolo regolítico	C	A
São Paulo Potengi	05°54'24,9"/ 35°45'36,4"	Argissolo	C	FA
Barcelona	05°58'09,1"/ 35°55'27,6"	Planossolo	C	F
Riachuelo	05°49'17,6"/ 35°46'16,4"	Planossolo	C	FAA
Touros	05°25'50,2"/ 35°44'48,2"	Neossolo Quartzarênico	SA	A
João Câmara 1	05°27'46,1"/ 35°46'09,8"	Vertissolo	SC	FArg
João Câmara 2	05°33'50,4"/ 35°43'22,1"	Planossolo	C	FA
João Câmara 3	05°34'13,2"/ 35°43'19,7"	NC	C	AF
Taipú	05°38'51,2"/ 35°34'46,8"	Planossolo	C	A
Ceará Mirim 1	05°40'57,3"/ 35°27'34,3"	Latossolo	SA	AF
Ceará Mirim 2	05°32'22,9"/ 35°23'35,3"	Latossolo	SA	A

Continua...

Ceará Mirim 4	05°33'08,8"/ 35°15'23,9"	Neossolo Quartzarênico	SA	A
Ceará Mirim 3	05°37'42,2"/ 35°24'46,3"	Gleissolo	SA	AF
Parazinho 1	05°17'20,7"/ 35°51'36,2"	Argissolo Vermelho Amarelo	SC	FAA
Parazinho 2	05°16'53,8"/ 35°51'54,2"	Argissolo Vermelho Amarelo	SC	AF
Caiçara do Norte	05°08'19,4"/ 35°53'43,8"	Argissolo	SC	AF
Pedra Grande	05°05'15,2"/ 35°50'57,9"	Neossolo Quartzarênico	SC	A
Jandaíra	05°22'18,5"/ 36°03'46,8"	Cambissolo	SC	FAA
Lajes	05°27'59,6"/ 36°08'00,7"	Chernossolo ou Vertissolo	SC	MA
Guamaré	05°07'32,7"/ 36°21'59,3"	Neossolo	SA	A
Macau 1	05°06'21,3"/ 36°38'24,9"	Solos de Mangue	SC	FAA
Pendências 2	05°13'06,3"/ 36°37'22,2"	Argissolo (Salino)	SA	A
Pendências	05°16'35,4"/ 36°44'25,6"	Planossolo (Salino)	SA	F
Afonso Bezerra	05°29'02,7"/ 36°31'05,9"	Latossolo ou Argissolo	SA	FA
Pedro Avelino	05°30'15,3"/ 36°25'29,8"	Luvissolo ou Argissolo	C	A
Angicos 1	05°39'25,9"/ 36°19'15,5"	Luvissolo	C	AF
Angicos 2	05°41'35,1"/ 36°19'11,0"	Luvissolo	C	A
Parau	05°43'34,3"/ 37°03'18,3"	Planossolo	SA	FA
Upanema	05°33'06,9"/ 37°18'43,4"	Latossolo ou Argissolo	SA	FA
Serra do Mel 1	05°22'14,6"/ 37°12'46,0"	Chernossolo ou Vertissolo	SC	Ar
Serra do Mel 2	05°16'36,2"/ 37°09'19,4"	Latossolo	SC	A
Mossoró 11	05°13'53,1"/ 37°30'33,2"	Argissolo	SC	FAA
Governador Dix Sept				
Rosado	05°19'42,9"/ 37°34'47,6"	NC	SC	MA
Apodi	05°33'13,7"/ 37°44'32,2"	Cambissolo	SC	FArg
Portalegre 1	06°02'30,1"/ 37°59'41,1"	Latossolo	C	FAA
Portalegre 2	06°02'21,5"/ 38°00'15,4"	Plintossolo	C	FA
Francisco Dantas 1	06°04'25,6"/ 38°02'08,0"	Argissolo Vermelho Amarelo	C	FA
Francisco Dantas 2	06°05'12,1"/ 38°08'00,2"	Planossolo	C	FA
São Miguel	06°12'07,9"/ 38°29'17,6"	Cambissolo	C	FA
Rafael Fernandes 1	06°11'02,0" / 38°13'51,0"	Argissolo	C	FA
Rafael Fernandes 2	06°13'32,3"/ 38°14'36,9"	Luvissolo	C	FA
Marcelino Vieira	06°18'30,2"/ 38°08'07,5"	Argissolo	C	FA
Alexandria	06°21'28,1"/ 37°58'38,1"	Argissolo	C	AF
Almino Afonso 2	06°09'13,2"/ 37°47'01,0"	Argissolo	C	FA
Patu 1	06°07'00,9"/ 37°39'17,3"	Argissolo (Cinza)	C	AF
Almino Afonso 3	06°07'19,3"/ 37°41'40,2"	Argissolo	C	FA

NC= não classificado

C= cristalino

SA= sedimentar arenoso

SC= sedimentar calcário

A= areia

AF= areia franca

FA= franco arenosa

F= franca

FAS= franco argilo siltosa

FAA= franco argilo arenosa

FArg= franco argilosa

AA= argilo arenosa

Ar= argila

MA= muito argilosa

2.2 Preparo e caracterização química e física das amostras

As amostras foram secas ao ar, homogeneizadas e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha. A granulometria foi determinada de acordo com EMBRAPA (2011), e os atributos químicos: pH em água; K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, H+Al, P trocáveis (EMBRAPA, 2011). O carbono orgânico (CO) pelo método de Walkley-Black modificado (Silva et al., 1999). A partir dos resultados obtidos do complexo sortivo foram calculados os valores de soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions total (T) e efetiva (t), saturação por bases (V%) e saturação por Al (m%).

2.3 Abertura das amostras e controle de qualidade das análises de metais pesados

Uma subamostra do solo (5 cm³) foi macerada em almofariz de ágata, até que toda a amostra passasse 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 abertura das amostras foi realizada em sistema fechado, forno de microondas (Mars Xpress), por 8 min e 40 seg na rampa de temperatura, tempo necessário para atingir 175°C, mantendo-se esta temperatura por mais 4 min e 30 seg. Após resfriamento, as amostras foram vertidas para balões certificados de 25 mL, sendo o volume dos balões completado com água ultrapura e os extratos filtrados em papel de filtro lento (Macherey Nagel®).

Os ácidos utilizados nas análises foram todos de elevada pureza (Merck PA). Todas as diluições e soluções foram preparadas com balões e pipetas certificadas (NBR ISO/IEC), e em água ultra pura (Sistema Direct-Q 3 Millipore). Os extratos foram filtrados em papel de filtro quantitativo – faixa azul, filtração lenta (Macherey Nagel®). Para limpeza e descontaminação das vidrarias, as mesmas foram mantidas em solução de ácido nítrico 5% por 24 horas e enxaguadas com água destilada.

2.4 Determinação dos metais por espectroscopia

A determinação dos teores de prata (Ag), bário (Ba), antimônio (Sb) e vanádio (V) 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 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 da análise 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).

2.5 Obtenção do valor de referência de qualidade do solo

O VRQ para cada metal (Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V e Zn) foi calculado com base no percentil 75 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias, mediante a construção gráfica “boxplot” (Anexo 2), conforme preconizado pelo CONAMA (2009).

2.6 Análises estatísticas

Os resultados analíticos foram avaliados por meio de métodos estatísticos univariados e técnicas multivariadas. Para os procedimentos univariados foi utilizada a estatística descritiva, média, máxima e desvio padrão. Correlações lineares de Pearson ($p < 0,05$) foram realizadas entre os metais Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V e Zn e destes com as características químicas (pH, CO, CTCe) e físicas (areia, silte e argila) do solo, para um total de 104 amostras de solo analisadas. Esta correlação foi também utilizada para assegurar que as variáveis possuíssem correlações mínimas suficientes, para justificar seu uso na matriz de dados na análise fatorial (AF). A identificação dos valores anômalos foi realizada a partir da representação gráfica “boxplot”, após a retirada dos valores anômalos do universo amostral, foram obtidos os percentis para todos os metais analisados.

A análise fatorial, os fatores com autovalores maiores que 1,0 foram extraídos por componentes principais, e os eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax. Consideraram-se significativas as cargas fatoriais acima de 0,6. Variáveis com valores de comunalidade menores que 0,50 foram consideradas como não tendo explicação suficiente (Hair Jr. et al., 2009). A AF de confirmação dos dados foi realizada a partir de uma segunda AF, utilizando duas repetições independentes da primeira análise e confrontando os resultados obtidos.

3 Resultados e Discussão

3.1 Características físicas e químicas dos solos

Foram observadas amplas faixas de variação para os parâmetros químicos e físicos avaliados, como consequência da extensa área de estudo, variação geológica, topográfica e climática do Estado. Os atributos químicos foram amplamente heterogêneos (Quadro 2). O pH variou de 4,4 a 8,2, detectando-se desde solos ácidos a alcalinos, entretanto, prevalecendo os solos ácidos em mais de 80% da área estudada. O pH exerce forte influência na dinâmica dos íons metálicos catiônicos, sendo estes mais móveis em condições de pH mais baixo, ou seja, em ambientes de maior acidez (Rieuwerts et al., 2006). A partir dos valores de pH analisados, os solos em estudo parecem favorecer o aumento do potencial de lixiviação das formas solúveis dos compostos metálicos.

Quadro 2: Caracterização química e física das amostras de solo¹

Variáveis	Média	Mediana	Mínima	Máxima	Desvio Padrão
pH H ₂ O	6,0	5,8	4,4	8,2	0,93
pH KCl	5,1	4,8	3,4	8,2	0,97
CO (g kg ⁻¹)	8,4	7,6	1,4	21,8	4,47
MO (g kg ⁻¹)	15,0	13,0	2,0	38,0	7,70
P (mg dm ⁻³)	19,5	3,7	0,0	459,0	55,43
Na (Cmol _c dm ⁻³)	0,8	0,05	0,0	44,7	4,84
K (Cmol _c dm ⁻³)	0,4	0,3	0,02	1,9	0,39
Ca (Cmol _c dm ⁻³)	6,1	3,3	0,4	42,5	7,69
Mg (Cmol _c dm ⁻³)	2,5	1,5	0,1	23,5	3,04
Al (Cmol _c dm ⁻³)	0,1	0,1	0,0	0,8	0,17
H+Al (Cmol _c dm ⁻³)	3,6	3,4	1,7	7,3	0,92
SB (Cmol _c dm ⁻³)	9,8	4,8	0,6	64,7	12,36
CTC _e (Cmol _c dm ⁻³)	9,9	5,0	0,8	64,7	12,30
CTC pH 7,0 (Cmol _c dm ⁻³)	13,4	9,1	3,9	66,2	12,07
m (%)	5,3	1,4	0,0	47,3	8,78
V (%)	58,3	57,8	15,1	97,8	21,91
Areia (g kg ⁻¹)	722	765	82	976	21,06
Silte (g kg ⁻¹)	131	114	2	503	10,91
Argila (g kg ⁻¹)	147	101	0	640	13,71

¹ total de 416 amostras utilizadas para análise

Os teores de CO variaram de 1,4 - 21,8 g kg⁻¹ (Quadro 2). Os baixos teores de CO são justificáveis pelo fato de a coleta ter sido realizada em áreas de Caatinga, vegetação predominante no Estado. Estes baixos teores são determinantes na capacidade de retenção dos metais, devido a matéria orgânica apresentar grande afinidade por estes elementos encontrados no solo. De acordo com Garcia-Mina (2006), esse comportamento é resultante da geração de sítios

de adsorção, que atuam através de ligação iônica (troca de elétrons) e /ou como agente quelante na solução do solo. No entanto, este mesmo autor, afirma que a quelação pode manter o metal em solução, favorecendo o transporte ou tornando-o indisponível pela precipitação e envelhecimento do complexo formado.

A CTC efetiva (CTCe) variou de 0,81 a 64,7 $\text{cmol}_c\text{dm}^{-3}$ (Quadro 2). As maiores CTCe ficaram restritas aos solos desenvolvidos sobre o calcário, onde os teores de Ca^{2+} foram os principais responsáveis por esta elevação, contribuindo em média com 61% para CTCe e 45% CTC pH 7. Corroborando com Ortiz-Villajos et al. (2011), que fizeram essa mesma observação em solos do semiárido da Espanha.

Quanto às características físicas, foram coletados solos com texturas desde areias a solos muito argilosos. As amostras continham um teor médio de 722 (faixa = 82 – 976), 131 (2 – 503) e 147 (0 – 640) g kg^{-1} de areia, silte e argila, respectivamente, sendo que 26% das amostras apresentaram teores de areia acima de 900 g kg^{-1} , e 25% teores de argila superiores a 200 g kg^{-1} . Solos com textura grossa e material com baixa capacidade de adsorção possibilitam maior lixiviação dos metais (Fernandez et al., 2007). Por outro lado, a presença de cargas negativas permanente na fração argila (Alloway, 1995) apresenta grande capacidade de adsorção de metais.

3.2 Qualidade das análises para metais pesados

Os teores certificados dos metais constituintes da amostra de solo de referência (NIST, SRM 2709, San Joaquin), são determinados por métodos que utilizam a ação combinada de ácidos, inclusive o fluorídrico, capaz de decompor os silicatos do solo, ou a partir de métodos não destrutivos, como fluorescência de raios X, sendo assim, determinam os teores totais dos metais (NIST, 2002). Os valores determinados pelo método EPA 3051A fornecem o pseudototal dos metais no solo. Dessa forma, o NIST recomenda a comparação com as recuperações baseadas nos valores lixiviados (Biondi et al., 2011a).

As taxas de recuperação do solo certificado com base no lixiviado foram satisfatórias para todos os metais, variando de 93 a 134% (Quadro 3). Somente Cr e V mostraram valores superiores às taxas de recuperação por lixiviado (132 e

134%, respectivamente). Estes resultados atestam a qualidade dos métodos utilizados na abertura das amostras e na dosagem dos metais pesados nos solos.

Quadro 3: Recuperação dos metais pesados no solo de referência padrão 2709 – San Joaquim pelo método EPA 3051A (Biondi et al., 2011a)

Metal	Valor Determinado -----mg kg ⁻¹ -----	Valor Certificado ¹ -----	Recuperação (determinado) ² -----	Recuperação por lixiviado ³ -----%	Recuperação (determinado) base lixiviado ⁴ -----
Ag	0,28 ± 0,04	0,41 ± 0,03	68	ND	ND
Ba	400,63 ± 30,58	968 ± 40	41	41	100
Cd	0,30 ± 0,01	0,38 ± 0,01	79	ND	ND
Co	11,80 ± 2,55	13,4 ± 0,7	88	90	98
Cr	104,70 ± 9,83	130 ± 4	81	61	132
Cu	34,03 ± 1,46	34 ± 0,7	100	92	109
Fe	27997,00 ± 660,44	35000 ± 1100	80	86	93
Mn	501,85 ± 8,34	538 ± 17	93	87	107
Ni	74,18 ± 9,65	88 ± 5	84	89	95
Pb	14,05 ± 0,99	18,9 ± 0,5	74	69	108
Sb	3,87 ± 1,59	7,9 ± 0,6	49	ND	ND
V	82,68 ± 0,81	112 ± 5	74	55	134
Zn	100,05 ± 8,91	106 ± 3	94	94	100

¹ NIST: National Institute of Standards and Technology.

² % Recuperação (determinado) = (valor determinado/valor certificado) x 100.

³ % Recuperação por lixiviado = (mediana lixiviado (NIST)/valor certificado) x 100.

⁴ % Recuperação (determinado) base lixiviado = (recuperação determinado/recuperação por lixiviado) x 100

ND = Valores não determinados pelo NIST (2002).

3.3 Relações entre os metais pesados e características dos solos estudados

Foram observadas correlações positivas, significativas e muito próximas entre Fe e Mn com todos os metais, sugerindo elevada afinidade geoquímica entre ambos (Quadro 4). 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. Chen et al. (1999) também observaram relações semelhantes em solos da Flórida. 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; Burak et al., 2010; 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 e Nascimento, 2006; Friedrich et al., 2012).

Quadro 4: 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

Correlações significativas do pH com os metais foram também observadas (Quadro 4). 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 Estado do 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 (Quadro 4), 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 e Jalali (2011) atribuem grande importância a CTC e MO na retenção de metais no solo. Os metais podem ser adsorvidos às superfícies das argilas por forças eletrostáticas ou não específicas, isto é, as forças que ligam esses íons não são muito intensas, o que favorece a reversão da forma adsorvida em forma solúvel do solo (Lackovic et al., 2003).

Correlações negativas foram observadas entre os metais e a fração areia (Quadro 4). 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) também associaram suas correlações negativas entre os metais e a fração > 50µm, a assembleia mineralógica dos solos, composta basicamente por quartzo.

Por outro lado, associações positivas e significativas entre as frações granulométricas de silte e argila foi verificada para a maioria dos metais, exceto Sb (Quadro 4). Os argilominerais possuem uma grande capacidade de adsorver metais por apresentarem grande área superficial específica e carga negativa permanente. Segundo Klamt e Van Reeuwijk (2000), a correlação entre silte e metais se deve, possivelmente, 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., 2011b) fração não disponibilizada pela extração 3051A. Segundo Albanese et al. (2007), os minerais refratários de Ba são mais resistentes aos ataques ácidos cuja digestão fornece as concentrações “pseudototais” dos metais pesados que se encontram ligados as frações menos recalcitrantes do solo.

3.4 Teores naturais de metais nos solos

Os teores naturais médios dos metais Co, Cu, Ni, Fe e Mn (Quadro 5), foram superiores aos relatados por Fadigas et al. (2010) para diversos solos brasileiros e por Biondi et al. (2011a) para solos de referência de Pernambuco.

Quadro 5: Teores naturais de metais pesados na camada superficial dos solos do Rio Grande do Norte

Metais Analisados	Média¹	Mediana¹	Máxima¹	Desvio¹
Ag (mg kg ⁻¹)	0,58	0,31	2,88	0,68
Ba (mg kg ⁻¹)	53,41	37,44	293,88	67,13
Cd (mg kg ⁻¹)	0,07	0,06	0,18	0,04
Co (mg kg ⁻¹)	11,28	7,92	51,86	9,11
Cr (mg kg ⁻¹)	26,55	19,08	205,86	27,75
Cu (mg kg ⁻¹)	10,63	7,08	48,25	10,11
Ni (mg kg ⁻¹)	14,78	10,38	54,79	13,35
Pb (mg kg ⁻¹)	11,50	9,33	44,49	9,88
Sb (mg kg ⁻¹)	0,13	0,09	0,83	0,16
V (mg kg ⁻¹)	22,39	14,54	183,94	23,72
Zn (mg kg ⁻¹)	21,67	13,96	95,68	20,63
Fe (g kg ⁻¹)	70,49	44,05	274,14	71,53
Mn (g kg ⁻¹)	0,33	0,22	1,46	0,32

¹ total de 416 amostras utilizadas

Os teores de Co (média 11,28 e máxima 51,86 mg kg⁻¹) e Fe (média 70,49 e máxima 274,14 g kg⁻¹), foram maiores que os observados em outras regiões do Brasil e do mundo (Oliveira e Nascimento, 2006; Caires, 2009; Burak et al., 2010; Rékási e Filep, 2012; Shah et al., 2012). Esses resultados refletem o alto teor, principalmente, do Fe nos materiais de origem dos solos do RN. Nas porções extremo-oeste, central e centro-leste do Estado, são amplamente encontradas formações ferríferas metamórficas bandadas, denominadas itabirito (Rosière e Chemale Jr, 2000), enriquecidas por processos geológicos que possibilitam a existência desse minério intercalado com hematita compacta, que apresenta teores de Fe variando entre 65 e 70% (Angelim et al., 2006).

O cobalto ocorre em minerais como a cobaltita e, mais frequentemente, associado a minérios de níquel, prata, chumbo, cobre e ferro, dos quais é obtido como subproduto. Os teores dos metais Cu, Ni e Pb foram um pouco maior que os determinados em Minas Gerais (Caires, 2009), em decorrência, do material de origem e de fatores climáticos. Na parte norte do Estado, 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 posterior precipitação na forma de carbonatos. Jalali e Moharrami (2007), estudando a fixação de metais em solos calcários do Irã, verificaram que entre os metais analisados, Cu, Ni e Zn foram preferencialmente adsorvidos em relação ao Cd e Mn; entretanto, enfatizam que as reações de sorção não dependem apenas do elemento, mas também da fase reativa do solo e da concentração do mesmo.

Na faixa compreendida pelo cristalino, há o predomínio de solos menos evoluídos, como por exemplo, os Neossolos. Esta classe de solo pode conservar os metais na camada superficial por expressarem pouca influência dos processos de formação e significativa do material originário (Roca et al., 2008). Os Luvisolos são também solos comuns no RN. Caracterizados pela bissialitização, conjugado a produção de óxidos de ferro, promovem maior manutenção dos metais pesados. Processos de adsorção e posterior precipitação ocorrem devido ao grande tempo de contato entre ambos (Palumbo et al., 2000), em decorrência, principalmente, do fator dominante nessa região ser o clima, com temperaturas extremamente elevadas, associado a baixos índices pluviométricos.

A média do teor de Ba ($53,41 \text{ mg kg}^{-1}$) foi inferior à média determinada por Biondi et al. (2011b) para a camada superficial de solos de Pernambuco ($99,07 \text{ mg kg}^{-1}$). Em contraste ao observado por estes autores, o material de origem dos solos do RN é pobre neste elemento. A maior média deste elemento ($75,05 \text{ mg kg}^{-1}$) foi determinada nos solos desenvolvidos sobre os sedimentos calcários, evidenciando a eficiência da digestão utilizada 3051A na liberação deste elemento nos solos que apresentam frações mais finas. O bário 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 ($21,67 \text{ mg kg}^{-1}$) na superfície do solo foi semelhante a de outras regiões do país. Caires (2009), em Minas Gerais, Santos e Alleoni (2012), em Rondônia e Mato grosso, obtiveram teores médios de $26,54$ e $22,4 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Todavia, o teor de Zn obtido superou em 3 vezes o observado por Fadigas et al. (2010) em solos do Pará e Amapá ($7,7 \text{ mg kg}^{-1}$). A metodologia analítica utilizada neste trabalho (EPA 3051A), associada ao processo de digestão por microondas, solubiliza melhor os metais, inclusive os que se encontram ligados às frações como os óxidos, não sendo eficiente apenas para a digestão dos silicatos. Segundo Chen e Ma (2001) há maior acurácia dos

métodos realizados em fornos de microondas do que aqueles em bloco digestor. Estes mesmos autores atribuem a capacidade de fragmentar materiais sólidos em frações mais finas devido à alta pressão, a maior vantagem do forno de microondas.

O teor médio de Cr ($26,55 \text{ mg kg}^{-1}$) foi semelhante ao encontrado por Fadigas et al. (2010) ($26,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e inferior ao reportado por Caires (2009) ($131,9 \text{ mg kg}^{-1}$). Porém, elevado teor deste metal foi detectado nos solos mais argilosos desenvolvidos sobre os sedimentos calcários (média $63,41$ e máximo $205,86 \text{ mg kg}^{-1}$), seguindo a mesma tendência do Fe e Mn. Este metal apresenta associação geoquímica com o Fe e Mn, sendo encontrado em altas concentrações nos nódulos ferromagnesianos, bem como, em concreções de Fe nos solos (Salvador-Blanes et al. 2006; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). O metal Ag, encontrado em um teor médio natural de $0,58 \text{ mg kg}^{-1}$, 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 RN seja a razão dos teores médios de Ag serem maiores que os teores encontrados normalmente nos solos ($0,06$ a $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$) (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Baixos teores naturais médios de Cd e Sb ($0,07$ e $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$), respectivamente, foram detectados nos solos estudados (Quadro 5). Dentre os metais estudados, o Cd e Sb foram os elementos que obtiveram maiores quantidades de amostras com os teores abaixo do limite de detecção, 60 e 140 , respectivamente. Os teores de Cd avaliados por Paye et al. (2010) usando uma digestão completa para solos do Espírito Santo, ficaram abaixo do limite de detecção do método para todas as amostras. Os teores desses metais parecem estar mais associados ao grau de intemperismo e intensidade de lixiviação dos solos, do que propriamente a composição química do material de origem, sendo relacionados à pobreza desses elementos nas rochas. O teor médio observado na crosta terrestre e nos solos é de $0,1$ a $0,2$ e $0,06$ a $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cd e de $0,1$ a $0,9$ e $0,05$ a $4,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para Sb (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Maior disponibilidade de Cd é associada a solos originados de rochas máficas, e restrita em solos originados de gnaisses e arenitos mais sedimentos terciários, os quais compõem grande parte do Estado do RN. Outro fator que afeta a dinâmica do Cd no solo é a sua baixa adsorção em virtude da reduzida afinidade pelos óxidos de

Fe e Mn e pelos coloides orgânicos do solo (Baize e Sterckeman, 2001). Concentrações mais elevadas do Sb são encontradas apenas em solos perturbados antropicamente (Jia et al., 2012).

3.5 Valores de Referência de Qualidade

A resolução do CONAMA nº 420/2009 (CONAMA, 2009) preconiza que os VRQs podem ser estabelecidos com base no percentil 75 ou 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias. Neste trabalho foi considerado o percentil 75, ou quartil superior, no estabelecimento dos VRQs para o Estado do RN. De acordo com Biondi (2010), esta é a escolha mais apropriada, pelo fato da determinação dos teores naturais terem sido realizados a partir de uma amostragem aleatória por meio de levantamento exploratório, onde as amostras de solo foram coletadas numa grande extensão territorial (53.077,3 km²).

Pela avaliação gráfica do boxplot (Anexo 2), percebeu-se a projeção de muitos valores anômalos (outliers e extremos outliers), principalmente para os metais Ba, Cr, Fe, Sb e Zn (Quadro 6), subtendendo-se que a distribuição da concentração destes metais na camada superficial nos solos do RN foi menos homogênea, isto quer dizer que, existem regiões com teores muito acima da média para estes elementos, sugerindo investigações individuais mais aprofundadas a respeito da origem de tais valores.

Quadro 6: Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do estado do Rio Grande do Norte

Metais pesados	n (1)	n (2)	Percentis		Média	Mediana	Máximo	Desvio Padrão
			P (75)	P (90)				
Ag (mg kg ⁻¹)	405	11	0,88	1,43	0,52	0,30	2,43	0,60
Ba (mg kg ⁻¹)	400	16	58,91	114,06	43,99	32,43	254,50	49,22
Cd (mg kg ⁻¹)	415	1	0,10	0,13	0,07	0,08	0,20	0,04
Co (mg kg ⁻¹)	408	8	15,41	23,41	10,59	7,98	31,58	7,81
Cr (mg kg ⁻¹)	402	14	30,94	53,75	23,04	17,50	72,18	18,64
Cu (mg kg ⁻¹)	399	17	13,69	23,50	9,40	6,38	32,68	8,35
Ni (mg kg ⁻¹)	408	8	19,84	32,90	14,01	10,36	50,18	12,39
Pb (mg kg ⁻¹)	409	7	16,18	25,55	10,99	8,80	36,00	9,25
Sb (mg kg ⁻¹)	401	15	0,18	0,25	0,10	0,08	0,50	0,11
V (mg kg ⁻¹)	402	14	28,71	42,16	19,44	13,63	68,98	15,70
Zn (mg kg ⁻¹)	394	22	23,85	42,44	17,98	12,31	53,80	13,68
Fe (g kg ⁻¹)	372	44	73,53	99,28	49,52	40,67	182,04	38,82
Mn (g kg ⁻¹)	408	8	0,49	0,75	0,30	0,21	1,13	0,29

n (1) total de amostras utilizadas para obter os VRQs

n (2) total de amostras retiradas a partir do boxplot como anômalos

Por outro lado, pode-se dizer que os valores de Cd, Co, Ni, Pb, e Mn (Quadro 6) foram mais homogêneos ao longo do Estado do RN. No entanto, com o intuito de assegurar maior e melhor qualidade ambiental, bem como, segurança à saúde humana, a eliminação de 25% dos dados é mais apropriada.

Em São Paulo e Minas Gerais, os VRQs foram definidos utilizando o percentil 75. Fadigas et al., (2006), também tomaram por base o percentil 75 da distribuição de frequência dos dados de grupos formados, por meio da análise de agrupamento, para obtenção dos VRQ em solos brasileiros. Santos e Alleoni et al. (2012), em solos de Mato Grosso e Rondônia, obtiveram os VRQs baseando-se no quartil superior. Paye et al. (2010) considerou o percentil 90 para o estabelecimento do VRQ no estado do Espírito Santo e percebeu que o valor praticamente duplica em relação ao percentil 75, para a maioria dos metais analisados. Ao analisar a diferença entre os percentis 75 e 90 (Quadro 6), verifica que se tivesse sido adotado o percentil 90 para determinação dos VRQs, estes seriam entre 23 a 48% superiores ao do percentil 75. Dessa forma, os órgãos ambientais seriam mais permissivos no momento do monitoramento, podendo encobrir áreas contaminadas, as quais, na verdade deveriam ser monitoradas ou mesmo interditadas.

O VRQ estabelecido para o Ni ($19,84 \text{ mg kg}^{-1}$) foi superior aos estabelecidos para outras regiões do Brasil: São Paulo ($13,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (CETESB, 2001); solos brasileiros ($17,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (Fadigas et al., 2006); Espírito Santo ($6,6 \text{ mg kg}^{-1}$) (Paye et al., 2010); Mato Grosso e Rondônia ($1,3 \text{ mg kg}^{-1}$) (Santos e Alleoni, 2012). Comparativamente a estes mesmos Estados, o valor de Co ($15,41 \text{ mg kg}^{-1}$) não foi superior apenas para os estados de Mato Grosso e Rondônia ($20,3 \text{ mg kg}^{-1}$).

Com relação aos elementos Pb e Cd, que de acordo com ATSDR (2011) estão em 2ª e 7ª colocação, respectivamente, na lista dos elementos potencialmente mais perigosos, os VRQs foram inferiores aqueles das outras regiões do país citadas anteriormente, como também ao P75 obtido por Rékasé e Filep (2012), para os solos da Hungria. O VRQ para Cd ($0,10 \text{ mg kg}^{-1}$) (Quadro 6) foi semelhante ao valor background de Beijing ($0,119 \text{ mg kg}^{-1}$) (Chen et al., 2004) e da Antártida ($0,17 \text{ mg kg}^{-1}$) (Lu et al., 2012 a, b).

Os VRQs determinados para os metais Cr, Cu e Zn (Quadro 6) foram inferiores a maioria dos valores relatados nas demais regiões do Brasil, São Paulo

(40,0; 35,0 e 60,0 mg kg⁻¹) (CETESB, 2001); Espírito Santo (54,13; 5,91 e 29,87 mg kg⁻¹) (Paye et al., 2010); Mato Grosso e Rondônia (39,4; 16,5 e 6,8 mg kg⁻¹) (Santos e Alleoni, 2012), como também, ficaram abaixo do valor de referência proposto por Martinez-Lladó et al. (2008), para a Catalonia (Espanha) (83,6; 43,6 e 102 mg kg⁻¹), respectivamente.

Para os metais Ba (58,91 mg kg⁻¹), Sb (0,18 mg kg⁻¹) e V (28,71 mg kg⁻¹) (Quadro 6), os VRQs ficaram abaixo dos valores determinados em São Paulo (75,0; <0,5; 275,0 mg kg⁻¹) (CETESB, 2001), respectivamente, em contrapartida, o VRQ de Ag (0,88 mg kg⁻¹) foi superior (0,25 mg kg⁻¹).

A variação observada nos VRQs estabelecidos nos solos do RN em relação aos determinados nas diversas regiões do Brasil e do mundo reflete a diversidade dos materiais de origem, fatores e processos de formação dos solos, bem como, as características intrínsecas de cada classe de solo e metal analisado (Tume et al., 2008; Bini et al., 2011). Em decorrência dessa ampla variação de VRQs obtidos, atualmente o CONAMA exige o estabelecimento de VRQs próprios para cada Estado do Brasil, para fins de monitoramento dos impactos ambientais, em função da enorme extensão territorial e diversidade geológica, geomorfológica e pedológica.

3.6 Análise multivariada dos dados

Correlações significativas e positivas foram encontradas entre a maioria das variáveis analisadas (Quadro 4). Estas correlações permitiriam averiguação dos dados mediante análise multivariada. De acordo com Hair Jr. et al. (2009), para haver fatores verdadeiros, as variáveis devem apresentar número substancial de correlações maiores que 0,30.

A partir da análise fatorial por componente principal, foi possível obter três fatores (Quadro 7). A proporção acumulada dos fatores explicou 82,89% da variância total dos dados.

O primeiro fator explica mais de 64% da variância total, sendo caracterizado por cargas positivas para as variáveis Cr, Sb e V. Este fator é dominado pelos metais que apresentam valência maior ou igual a 3 (Cr e V), juntamente com o Sb. Ainda nesse primeiro fator, destaque deve ser dado aos metais Cr e V que de acordo com a classificação geoquímica dos elementos são

litófilos, com tendência a formar compostos oxigenados, como também, silicatos, carbonatos e sulfatos. Assim, esse fator representa, provavelmente, os elementos controlados pelo material de origem. Bech et al. (2005), utilizando a mesma técnica multivariada, associaram as concentrações dos metais Cr, V, Ni, Ba e Cu ao material de origem. A relação entre estes metais é confirmada pela alta correlação ($p \leq 0,05$) observada entre o Cr com o V e Sb ($r = 0,83$ e $0,63$, respectivamente).

Quadro 7: Eixos fatoriais extraídos para os metais pesados e as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidade

Variáveis	Eixos fatoriais ¹			Comunalidades
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	
	Cargas fatoriais ²			
Ag	0,0528	0,8998	0,1612	0,8124
Ba	0,1058	0,1353	0,9354	0,9045
Cd	0,1466	0,8666	0,2066	0,7725
Co	0,5037	0,4415	0,6079	0,8182
Cr	0,7932	0,4477	0,2945	0,6292
Cu	0,3986	0,5033	0,6584	0,8456
Ni	0,4916	0,6080	0,5096	0,5934
Pb	0,0412	0,7477	0,5013	0,5607
Sb	0,8948	-0,1663	0,1625	0,8007
V	0,6092	0,5444	0,3198	0,3712
Zn	0,3586	0,3991	0,7231	0,8108
Fe	0,5111	0,2501	0,6652	0,7663
Mn	0,4078	0,5592	0,5402	0,4790
Autovalores	8,3915	1,5170	0,8673	-
Variância Total (%)	64,5497	11,6693	6,6712	-
Variância acumulada (%)	64,5497	76,2189	82,8901	-

¹ Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax.

² Foram consideradas significativas as cargas fatoriais $\geq 0,60$

O segundo fator explica aproximadamente 12% da variância total e inclui Ag, Cd, Ni e Pb. Neste grupo se encontram alguns dos metais que mais causam problemas ambientais, como o Pb e o Cd, sugerindo possível influência antrópica. O terceiro fator foi significativo para os metais Ba, Co, Cu, Zn e Fe. Estão incluídos no terceiro fator a maioria dos micronutrientes vegetais, como também um dos principais constituintes da litosfera, o ferro. De acordo com Sheng et al. (2012), estes elementos podem existir juntos no material de origem dos solos, e serem liberados como produtos do intemperismo destas rochas expostas.

Ao confrontar os dados da análise fatorial por componente principal (Quadro 7) com a análise fatorial de confirmação dos dados (Quadro 8) observou-se resposta satisfatória. Apenas as variáveis V e Pb, apresentaram

Quadro 8: Análise fatorial de confirmação. Eixos fatoriais extraídos para os metais pesados e as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidade

Variáveis	Eixo fatoriais ¹			Comunalidades
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	
	Cargas fatoriais ²			
Ag	0,0728	0,9003	0,1722	0,8159
Ba	-0,0087	0,1140	0,9286	0,8755
Cd	0,1436	0,8597	0,2218	0,7597
Co	0,4040	0,3889	0,7178	0,8296
Cr	0,7532	0,4382	0,3742	0,5673
Cu	0,3573	0,4523	0,7275	0,8615
Ni	0,0208	0,7252	0,5407	0,5263
Pb	0,3986	0,5963	0,6008	0,8743
Sb	0,8903	-0,0822	0,1153	0,7927
V	0,5778	0,4853	0,4415	0,3338
Zn	0,3268	0,3562	0,7531	0,8007
Fe	0,4254	0,2156	0,7402	0,7753
Mn	0,3408	0,4882	0,6299	0,7512
Autovalores	8,3678	1,3688	0,9812	-
Variância Total (%)	64,3676	10,5291	7,5474	-
Variância acumulada (%)	64,3676	74,8967	82,4441	-

¹ Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax.

² Foram consideradas significativas as cargas fatoriais $\geq 0,60$

comportamentos diferentes daquelas encontradas na primeira análise. Sendo Pb o que mais diferiu, reduzindo sua importância, e sendo deslocado do segundo para o terceiro fator. Isto sugere que a utilização de um pequeno número de repetições pode não ser suficiente no estabelecimento do VRQs para este metal. Por outro lado, os demais metais, de acordo com a análise de confirmação dos dados (Quadro 8), um número de 2 repetições seria suficiente para a determinação VRQs para o Estado do RN. O V, apesar de não ter sido significativo, sua carga permaneceu maior, ou seja, próxima a 0,60, no fator 1 (Quadro 8). Portanto, de acordo com análise de validação dos dados, os VRQs determinados para o RN podem compor a base de dados dos órgãos ambientais com significativa e adequada confiabilidade.

4 Conclusões

- 4.1 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;
- 4.2 Foram determinados altos teores naturais médios de Fe na camada superficial dos solos em decorrência das formações ferríferas bandadas intercaladas com hematita na porção central-sul do Estado;
- 4.3 Os altos valores de pH determinados nos solos originados a partir de sedimentos calcários favoreceram a fixação de Cu, Ni e Pb mediante a precipitação na forma de carbonatos, sendo determinado elevados teores naturais destes elementos;
- 4.4 Os VRQs do Estado do Rio Grande do Norte são menores do que os de outros Estados do Brasil. Justificando que estudos regionalizados são essenciais para definição de VRQs;
- 4.5 A análise fatorial de confirmação dos dados mostrou-se eficiente para obtenção de VRQs mais confiáveis. A partir destes resultados verificou-se que os VRQs no Estado do RN poderiam ter sido estabelecidos usando apenas duas repetições por local de coleta. Sendo, para isto, primordial um planejamento prévio, de distribuição dos locais de amostragem, de maneira que os compartimentos geomorfológicos, pedológicos e geológicos mais representativos do Estado sejam bem representados.

Referências Bibliográficas

- ALBANESE, S.; VIVO, B.; LIMA, A.; CICCHELLA, D. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). **Journal of Geochemical Exploration**, n. 93, p. 21–34, 2007.
- ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soils. In: Alloway, B.J. (Ed.), **Heavy Metals in Soils**. Johns Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 29–39, 1995.
- ANDERSON, B.J.; JENNE, E.A.; CHAO, T.T. The sorption of silver by poorly crystallized manganese oxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 37, p. 611-622, 1973.
- ANGELIM, L. A. A., MEDEIROS, V. C., NESI, J. R. 2006. 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/FAPERN, 2006.

ATSDR – Agency List of Hazardous Substances.
<<http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html>>. Acesso em: 10 jan. 2013.

BAIZE, D.; STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedogeochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. **Science Total Environmetal**. v.264, p.127–139, 2001.

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**, v.108, p.309–322, 2005.

BINI, C.; SARTORI, G.; WAHSHA, M.; FONTANA, S. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. **Journal of Geochemical Exploration**, n. 109, p. 125–133, 2011.

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**, v. 35, p. 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**, v. 35, p. 1819-1826, 2011b.

BRASIL. Ministério 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**, v.160,p.131–142, 2010.

CAIRES, S. M. **Determinação dos Teores Naturais de Metais Pesados em Solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade**. 2009, 322f. Tese (Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. DOROTHY C.P. CASARINI et al., São Paulo: **CETESB**, 2001. 73p. (Série Relatórios Ambientais).

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y.; ADRIAN, D. C. Background concentrations of elements in soils of China. **Water Air Soil Pollution.**, v. 57- 58, p. 699–712, 1991.

CHEN, M.; MA, L.Q.; HARRIS, W.G.; HORNESBY, A.G. Background Concentrations of Trace Metals in Florida Surface Soils: Taxonomic and Geographic Distributions of Total-total and Total-recoverable Concentrations of Selected Trace Metals. **Soil and Water Science Department University of Florida.** 1999.

CHEN, M; MA, L.Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. **Soil Science Society of America Journal**, vol. 65, p. 491-499, 2001.

CHEN, T.; ZHENG, Y.; CHEN, H.; ZHENG, G.D. Background concentration of soil heavy metals in Beijing. **Environmental Science** (Chinese), v. 25, p. 117–22, 2004.

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

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.

FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO N.M.B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO A.A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n.3, p.699–705, 2006.

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**, v.67, n.1, p.53-59, 2010.

FERNANDEZ, R.O.; CERVERA, J.V.G.; VANDERLINDEN, K.; BOJOLLO, R.C.; FERNÁNDEZ, P.G. Temporal and Spatial Monitoring of the pH and Heavy Metals in a Soil Polluted by Mine Spill. Post Cleaning Effects. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 178, p. 229-243, 2007.

FRIERDICH, A.J.; HASENMUELLER, E.A.; CATALANO, J.G. Composition and structure of nanocrystalline Fe and Mn oxide cave deposits: Implications for trace element mobility in karst systems. **Chemical Geology**, n. 284, p. 82–96, 2011.

GARCIA-MINA, J.M. Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal–humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost. **Organic Geochemistry**, n. 37, p. 1960–1972, 2006.

HAIR Jr., J.F.; BLACK, W.C.; BABIN, B.J.; ANDERSON, R.E.; TATHAM, R.L. Análise multivariada de dados. 6. Ed. Porto Alegre, Bookman, 2009. 688p.

HORCKMANS, L.; SWENNEN, R.; DECKERS, J.; MAQUIL, R. Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. **Catena**, v. 59, p. 279–304, 2005.

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*, v. 345, p. 191-205, 2005.

JALALI, M.; MOHARRAMI, S. Competitive adsorption of trace metals in calcareous soils of western Iran. **Geoderma**, v. 140, p. 156–163, 2007.

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

JIA, N.; SUN, L.; HE, X.; YOU, K.; ZHOU, X.; LONG, N. Distributions and impact factors of antimony in topsoils and moss in Ny-Ålesund, Arctic. **Environmental Pollution**, v. 171, p. 72-77, 2012.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer, 450p, 2007.

KABATA-PENDIAS, A. PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants – 3^a ed.** Boca Raton, Florida: CRC Press, 2000. 315p.

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

LACKOVIC, K.; ANGOVE, M.J.; WELLS, J.D.; JOHNSON, B.B. Modeling the adsorption of Cd(II) onto Muloorina illite and related clay minerals. **Journal Colloid Interface Science**, Amsterdam, v. 257, p. 31–40, 2003.

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**, v. 425, p. 66–74, 2012a.

LU, Z.; CAI, M.; WANG, J.; YANG, H.; HE, J. Baseline values for metals in soils on Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica: the extent of anthropogenic pollution. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 184, p. 7013–7021, 2012b.

MARTINEZ-LLADÓ, X.; VILÀ, M.; MARTÍ, V.; ROVIRA, M.; DOMÈNECH, J.A.; PABLO, J. Trace Element Distribution in Topsoils in Catalonia: Background and Reference Values and Relationship with Regional Geology. **Environmental Engineering Science**, v. 25, n. 6, p. 863- 878, 2008.

MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochemical background – can we calculate it? **Environmental Geology**, v. 39, p. 9, 2000.

McGRATH, S.P.; ZHAO, F.J. Ambient background metal concentrations for soils in England and Wales. Science Report SC050054, **Environment Agency**, 2006.

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**. p. 49-64, 2010.

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**, vol. 30, p.99-110, 2006.

ORTIZ-VILLAJOS, J.A.A.; NAVARRO, F.J.G.; JIMÉNEZ, C.J.S.; REYES, C.P.; MORENO, R.G.; BALLESTA, R.J. Trace Elements Distribution in Red Soils under Semiarid Mediterranean Environment. **International Journal of Geosciences**, n. 2, p. 84-97, 2011.

PALUMBO, B.; ANGELONE, M.; BELLANCA, A.; DAZZI, C.; HAUSER, S.; NERI, R.; WILSON, J. Influence of inheritance and pedogenesis on heavymetal distribution in soils of Sicily, Italy. **Geoderma**, v. 95, p. 247-266, 2000.

PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P.; FERNANDES FILHO, E.I.; DIAS, L.C.P.; CASTRO, M.L.O.; MELO, S.B.; FRANÇA, M.M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 34:2041-2051, 2010.

REIMANN, C.; GARRETT, R.G. Geochemical background—concept and reality. **Science of the Total Environment**, v. 350, p. 12– 27, 2005.

RÉKÁSI, M.; FILEP, T. Fractions and background concentrations of potentially toxic elements in Hungarian surface soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, n. 184, p. 7461–7471, 2012.

RIEUWERTS J. S.; ASHNORE, M. R.; FARAGO, M. E.; THORNTON, I. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. **Science of the total Environment**, v.366, p.64–875, 2006.

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**, v. 96, p.77–85, 2008.

ROSIÈRE, C.A.; CHEMALE JR.F. Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero – uma visão geral e discussão. **Geonomos**, v. 8, p.27-43, 2000.

SALVADOR-BLANES, S.; CORNU, S.; BOURENNANE, H.; KING, D. Controls of the spatial variability of Cr concentration in topsoils of a central French landscape. **Geoderma**, n. 132, p. 143–157, 2006.

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.**, v. 184, p. 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**, v. 19, p. 3362–3370, 2012.

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

SIPOS, P.; NÉMETH, T.; KIS, V.K.; MOHAI, I. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. **Chemosphere**, v. 73, p. 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**, n. 57, p. 392–410, 2006.

TUME, P.; BECH, J.; REVERTER, F.; BECH, J.; LONGAN, L.; TUME, L.; SEPÚLVEDA, B. Concentration and distribution of twelve metals in Central Catalonia surface soils. **Journal of Geochemical Exploration**, 2010.

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**, v. 43, n. 5, p. 519–532, 2010.

ZHAO, F.J.; MCGRANT, S.P.; MERRINGTON. Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soil for risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 148, p. 221-229, 2007.

CAPÍTULO II

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E FATOR DE ENRIQUECIMENTO PARA METAIS PESADOS EM SOLOS DO RIO GRANDE DO NORTE

Capítulo 2: Distribuição espacial e fator de enriquecimento para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte

Resumo: A concentração e distribuição de metais pesados na superfície dos solos são dependentes da natureza da rocha a partir da qual o solo foi derivado, dos processos intempéricos e de formação do solo, além da contribuição da atividade antrópica. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do material de origem e da pedogênese na concentração e distribuição espacial dos metais Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V e Zn nos solos do Rio grande do Norte (RN). O cálculo do fator de enriquecimento (FE) foi utilizado para avaliar a contribuição natural e antropogênica nas concentrações dos metais em 11 perfis de diferentes classes de solo do Estado. Foram coletadas 104 amostras de solos para confecção de mapas de distribuição de metais em toda superfície do Estado do RN, e abertos 11 perfis para avaliação do enriquecimento ou depleção dos metais estudados. A abertura das amostras foi feita pelos métodos EPA 3051A (pseudototal) e EPA 3052 (total). A determinação das concentrações foi realizada por ICP/OES e AA. Foram realizadas análises químicas e físicas de todas as amostras. A concentração de metais pesados nos solos está relacionada, principalmente, ao tipo de material de origem, enquanto, os processos pedogênicos desempenharam papel secundário, como a redistribuição destes elementos dentro do perfil. Solos desenvolvidos sobre o embasamento cristalino apresentaram maior concentração de metal do que os solos desenvolvidos sobre os sedimentos calcários e arenosos. Nestes ambientes, solos mais argilosos e com maiores teores de MO apresentaram os maiores teores, em geral, de metais pesados. A distribuição espacial dos metais Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V e Zn foi semelhante a do Fe e Mn em toda extensão do Rio grande do Norte mostrando ampla afinidade geoquímica entre eles. O fator de enriquecimento não determina a intensidade da contaminação nos solos, mas dá um indicativo do aumento na concentração de um determinado metal no ambiente. O conhecimento do cenário entorno do perfil analisado é fundamental para se ter embasamento e poder inferir sobre a fonte originária do metal analisado, mediante o valor calculado do FE, se do material de origem ou antropogênica. Solos próximos a áreas agrícolas e estradas mostraram-se enriquecidos em metais pesados, provavelmente, por influência antrópica.

Palavras chave: Krigagem, elementos traços, geoquímica, contaminação de solos, background geoquímico.

Spatial distribution and enrichment factor for heavy metals in soils of Rio Grande do Norte State, Brazil

Abstract: The concentration and distribution of heavy metals in the surface of soils depend on the parent material originating the soil, the weathering processes as well as the anthropic activities. The work was carried out to assess the influence of parent material and pedogenesis on the concentration and spatial distribution of the metals Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V and Zn in soils of Rio Grande do Norte state, Brazil. Enrichment factor (EF) calculation was used to evaluate the natural and anthropic influence on the metals concentration in 11 soil profiles. In order to elaborate soil metal distribution maps for the whole state and to study the enrichment or depletion of metals in soils, 104 surface soil samples were taken and 11 soil profiles were opened. These samples were digested by USEPA 3051A method and the metals were measured by ICP-OES or flame atomic absorption (FAA). Soil chemical and physical analyses were also performed. The concentration of metals in soils was related mainly to the parent material while pedogenesis had a secondary influence contributing to metals redistribution within the profiles. Soil originating from crystalline substrate presented higher metal concentrations than soils derived from lime and sandy sediments. In general, soils high in OM also presented higher contents of metals. The spatial distribution of Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V and Zn was similar to Fe and Mn and demonstrates their geochemical affinity. EF was not able to determine the contamination magnitude, but it clearly indicates the increased concentrations of certain metals. The knowledge of the natural landscape where the soil profile lies is fundamental to clarify the source of the metal studied. For example, soils in the vicinity of agriculture activities and highways were enriched for heavy metals.

Key words: Krigagen, trace elements, soil geochemistry , soil contamination, geochemical background.

1 Introdução

A concentração e distribuição de metais pesados na superfície dos solos são, principalmente, dependentes da natureza do material de origem a partir do qual o solo foi derivado, dos processos de formação do solo e da contribuição da atividade antrópica.

Embora a composição química dos solos revele diferenças sistemáticas devido ao intemperismo químico das rochas eles geralmente expressam características geoquímicas e mineralógicas semelhantes ao seu material originário, e é esperado que as amostras de solo expressem a variabilidade local deste material (Martinez-Lladó et al., 2008). Mesmo em condições severas de intemperismo (pedogênese), como a do trópico úmido, o material de origem ainda exerce papel importante na concentração de grande parte dos metais pesados nos solos, definindo níveis característicos e representativos dos materiais que lhes deram origem (Oliveira e Costa, 2004).

Dependendo do material de origem dos solos, há distinção significativa entre os teores de metais pesados. Nas rochas ígneas, em geral, os metais pesados são incorporados dentro das estruturas cristalinas dos minerais por meio de substituição isomórfica que é favorecida quando os raios atômicos dos metais envolvidos são similares, havendo assim a manutenção destes elementos nos solos (Alloway, 1995). A ocorrência de metais pesados em rochas sedimentares, devido a processos de enriquecimento em superfície, é controlada, principalmente, pela adsorção, transporte e precipitação dos sedimentos. Conseqüentemente, rochas sedimentares de textura mais fina (pelíticas), frequentemente, apresentam maiores teores de metais pesados que as de textura mais grossa (arenitos) (Alloway, 1995).

Os estudos geoquímicos avaliam a distribuição dos elementos e os processos que governam os fluxos entre diferentes compartimentos terrestres. Os solos podem apresentar ampla variação na distribuição dos metais, tanto em extensão horizontal como vertical, a depender de características intrínsecas como pH, capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica, tipo de minerais de argila, bem como, especialmente em solos tropicais, óxidos de Fe e Mn, são os principais componentes que determinam a sorção e a dessorção de metais em solos (Vega et al., 2009).

O conhecimento da distribuição espacial de metais pesados nos solos é importante para a identificação de áreas contaminadas e para dar suporte ao uso dos solos. Aliado ao fator de enriquecimento fornecem informações que auxiliam na identificação de fatores responsáveis por altas concentrações de metais pesados nos solos, ajudando a definir e compreender as fontes destes elementos na superfície, se de origem litogênica ou antropogênica (Burak et al., 2010).

O fator de enriquecimento tem sido utilizado com o propósito de diferir entre as ocorrências naturais de metais em solos e as fontes antropogênicas (Muñoz-Barbosa et al., 2012). Quando calculado com elemento de referência apropriado, o FE têm-se mostrado eficiente na detecção e quantificação de metais pesados exógenos no solo (Sterckeman et al., 2006).

O elemento de referência deve ser pouco afetado por processos intempéricos e deve apresentar mínima variabilidade de ocorrência (Loska et al., 1997). Tejan-Kella et al. (1991) e Anda et al. (2009) indicam o zircão como o mineral mais resistente ao intemperismo químico. Taboada et al. (2006), em estudo mineralógico, revelaram que o Zr está presente exclusivamente em zircões, enquanto, o Ti ocorre em rutilo, ilmenita e titanita, mas, principalmente, como um componente estrutural da biotita.

A geoestatística tem sido aplicada com sucesso na investigação e mapeamento de metais pesados no solo. Segundo Yang et al. (2009), a principal contribuição desta ferramenta é revelar as alterações das propriedades espaciais das concentrações de metais que refletem a variedade regional. Esses mesmos autores relatam ainda que a interpolação por krigagem pode indicar a distribuição espacial. Esta técnica assume que distância ou direção entre os pontos amostrados reflete a correlação espacial e pode ser usada para explicar a variação em uma escala regional.

Considerando que solos desenvolvidos sobre distintos materiais de origem e processos pedogenéticos apresentam concentrações diferentes de metais pesados, e que fontes exógenas, a exemplo das atividades antrópicas, interferem nas concentrações destes elementos, objetivou-se neste trabalho avaliar a influência da herança do material de origem e da pedogênese na distribuição espacial dos metais Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V e Zn. O fator de enriquecimento foi utilizado para avaliação da provável fonte de origem dos metais pesados em 11 perfis de diferentes classes de solo.

2 Material e Métodos

2.1 Área de estudo

O Estado do Rio Grande do Norte (RN) está localizado na região Nordeste do Brasil, possui uma área de 52.796,79 km², situado entre os paralelos 4°49'53" e 6°58'57" latitude sul, e os meridianos 35°58'03" e 38°36'12" a oeste de Greenwich. Foram abertos 11 (onze) perfis de solo no Estado (Figura 1), sendo estes selecionados de acordo com o mapa exploratório de reconhecimento de solos (escala 1:500.000) do Boletim Técnico 21 (Brasil, 1968) (Anexo 1) e o arcabouço geológico do Rio Grande do Norte adaptado de Medeiros et al. (2010) (Figura 2). Desta forma, os principais grupos litológicos e classes de solos representativos do estado foram amostrados.

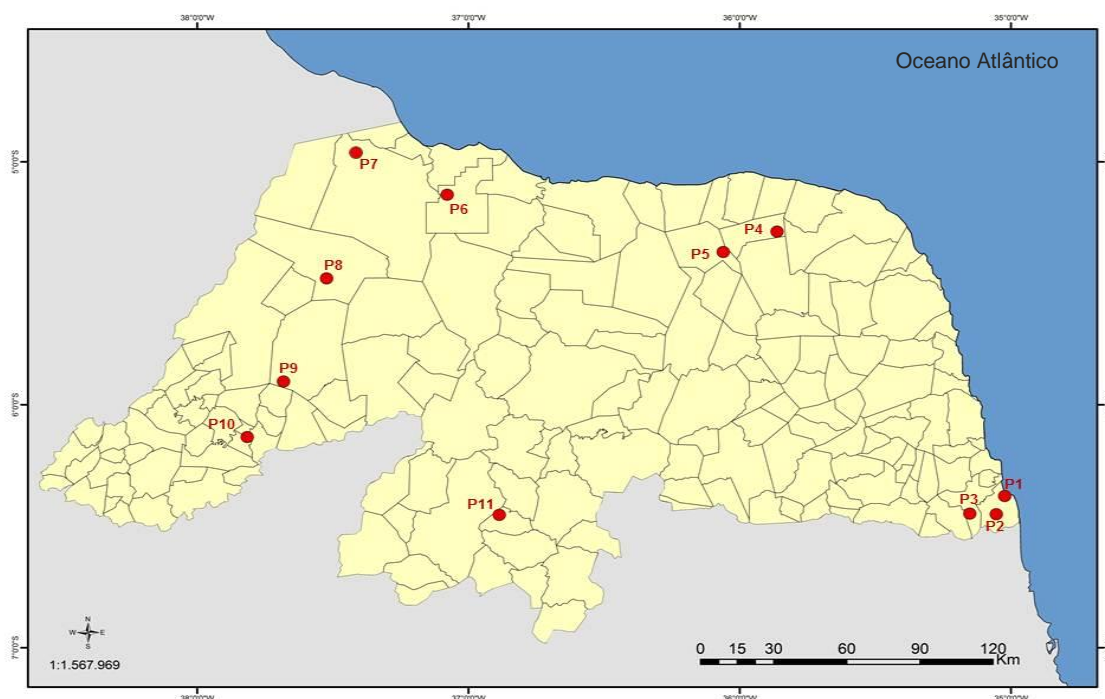


Figura 1: Localização dos perfis de solo amostrados dentro do estado do Rio Grande do Norte

2.2 Descrição geológica

A geologia do estado do Rio Grande do Norte pode ser enfocada a partir de três grandes grupos de rochas (Figura 2): o primeiro e mais antigo, é representado por unidades pré-cambrianas (3,45 bilhões de anos a 542

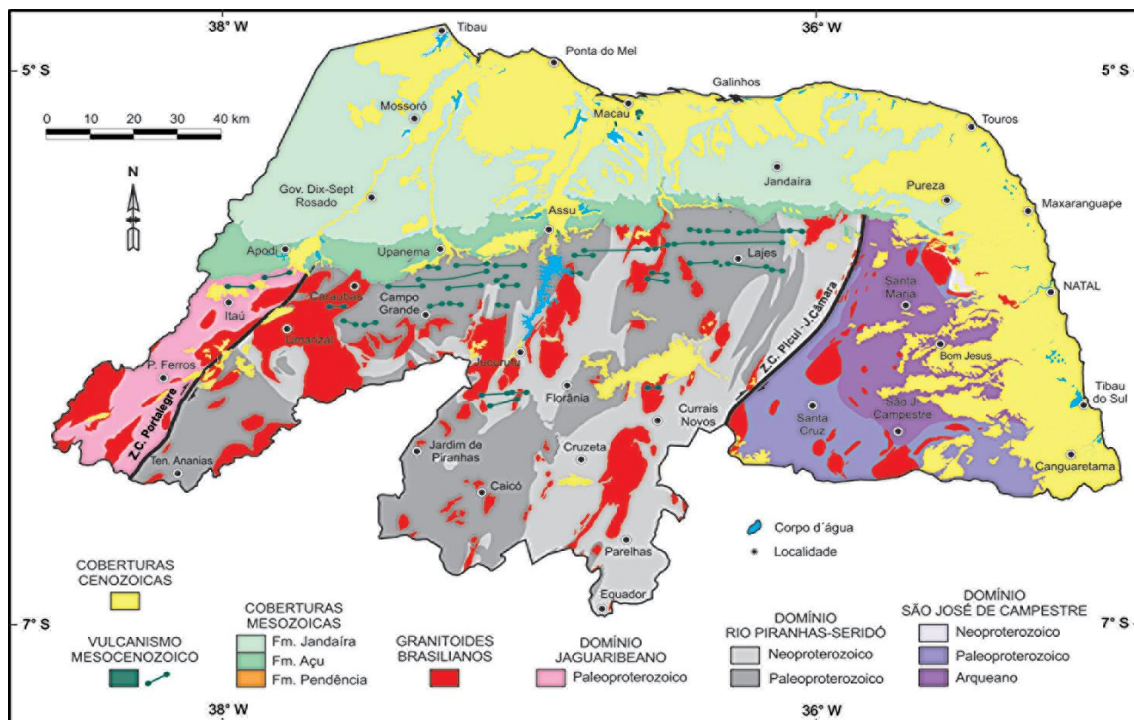


Figura 2: Arcabouço geológico do Estado do Rio Grande do Norte.

milhões de anos) caracterizado a partir dos domínios geológicos Jaguaribeano, Rio Piranhas-Seridó e São José do Campestre, respectivamente situadas nas porções extremo-oeste, central e centro-leste, embasados pelo cristalino. O segundo grupo constitui unidades do Cretáceo (145 a 65 milhões de anos), representado pelas rochas sedimentares da Bacia Potiguar e rochas vulcânicas associadas, situadas na porção meio-oeste, meio-central até próximo ao litoral leste e, denominado sedimentar calcário. O terceiro grupo, de idade mais jovem, e constituído pelas coberturas sedimentares cenozoicas (65 milhões de anos até o recente) (Medeiros et al., 2010) que contornam todo o litoral do Estado.

2.3 Coleta das amostras de solo

Os perfis foram abertos em locais de mata nativa, com mínima interferência antrópica, até os horizontes pedogenéticos mais profundos C ou Cr. Os perfis foram descritos de acordo com o Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo (Santos et al, 2005). As amostras de cada horizonte foram coletadas em duplicata para posteriores análises físicas e químicas. Identificação dos perfis, classificação dos solos, localização, altitude, município e vegetação encontram-se no Quadro 1. As descrições gerais dos perfis encontram-se no anexo 3.

Também foram coletadas 104 amostras de solo (Figura 3) da camada superficial 0 – 20 cm de profundidade, em locais de mata nativa, também com mínima interferência antrópica, para confecção dos mapas de distribuição

Quadro 1: Identificação do perfil, material de origem, classificação do solo, localização, altitude, município, vegetação.

Perfil	Material de origem	Classificação do solo	Localização SW	Altitude (m)	Município	Vegetação
1	Sedimentos Marinheiros do Quaternário	Neossolo Quartzarênico	6°22'31,3" / 35°01'23,7"	81	Baia Formosa	Floresta de restinga
2	Sedimentos Marinheiros do Quaternário	Espodossolo	06°27'01,3" / 35°03'15,8"	68	Baia Formosa	Floresta de restinga
3	Sedimentos do Grupo Barreiras	Argissolo Amarelo	06°26'52,7" / 35°09'06,4"	86	Canguaretama	Floresta subcaudicifolia
4	Formação Jandaíra (Calcário)	Cambissolo Háptico	05°17'12,2" / 35°51'45,6"	124	Parazinho	Caatinga hipoxerófila
5	Formação Jandaíra (Calcário)	Cambissolo Háptico	05°22'15,3" / 36°03'38,5"	110	Jandaíra	Caatinga hipexerófila
6	Sedimentos areno-argiloso	Latossolo Amarelo	05°08'06,7" / 37°04'42,8"	177	Serra do Mel	Caatinga hipexerófila
7	Sedimentos arenosos	Neossolo Quartzarênico	04°51'12,4" / 37°19'50,5"	44	Mossoró	Caatinga hipexerófila
8	Calcário alternado + material transportado	Cambissolo Háptico	05°28'46,9" / 37°31'23,5"	44	Governador Dix Sept Rosado	Caatinga hipexerófila
9	Suite granítica/migmática	Neossolo Regolítico	05°54'14,8" / 37°40'54,7"	147	Olho D'água dos Borges	Caatinga hipexerófila
10	Suite granito/migmática/gnaise	Argissolo Vermelho	06°07'57,1" / 37°48'55,8"	237	Lucrecia	Caatinga hipexerófila
11	Micaxisto gnaise	Luvissolo Crômico	06°27'1,6" / 36°53'11,1"	217	São José do Seridó	Caatinga hipexerófila

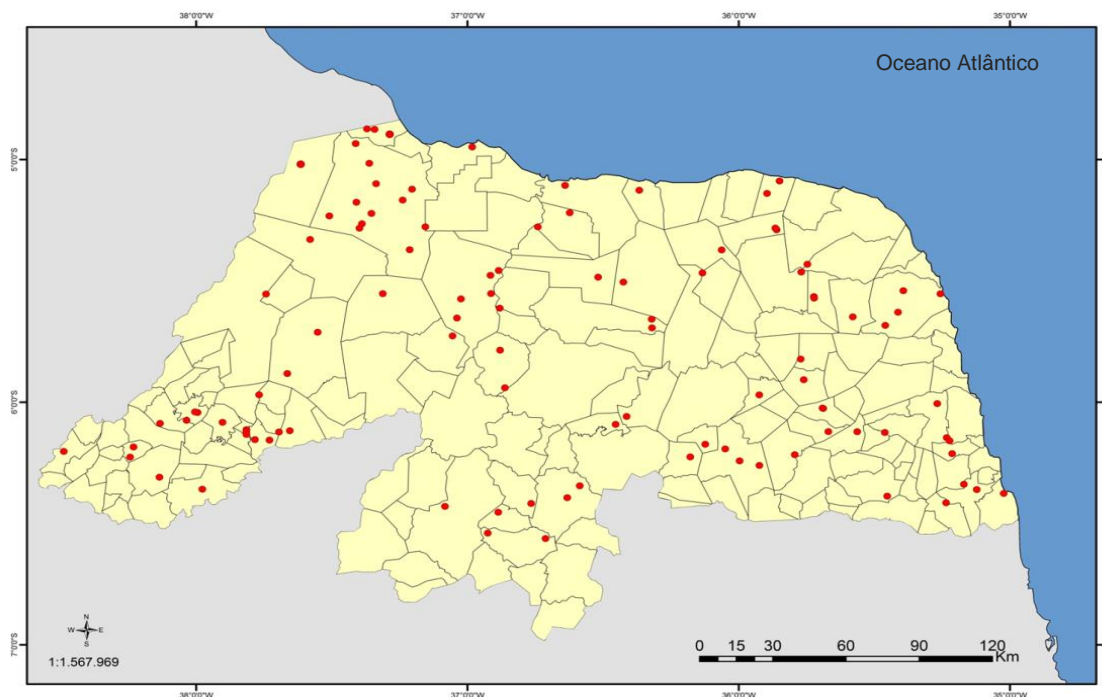


Figura 3: Distribuição dos locais de coleta de solo no Estado do Rio Grande do Norte para confecção dos mapas de distribuição espacial dos metais.

espacial dos metais. Os locais amostrados foram georeferenciados e alocados conforme o mapa de distribuição dos pontos (Figuras 1 e 3), utilizando-se de aparelho GPS (Garmin Map 60C Sx, precisão de ± 8 m). Os dados foram plotados com auxílio de sistema de informação geográfica (SIG) ArcGis 9.3.

2.4 Análises químicas e físicas

As amostras de solo foram secas ao ar, homogeneizadas e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha. Na TFSA, foi determinada a granulometria de acordo com a EMBRAPA (2011), e os atributos químicos: pH em água e KCl; K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , H+Al, P trocáveis (EMBRAPA, 2011). O carbono orgânico (CO) foi determinado pelo método de Walkley-Black modificado (SILVA et al., 1999). A partir dos resultados obtidos do complexo sortivo foram calculados os valores de soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions total (T) e efetiva (t), saturação por bases (V%) e saturação por Al (m%). Os resultados da caracterização química e física encontram-se no anexo 4.

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

Foi feita a maceração da TFSA (5 cm^3) em almofariz de ágata, até que toda a amostra passasse em peneira de 0,3 mm de abertura (ABNT n° 50), com malha de aço inoxidável, visando evitar contaminações.

Para extração dos metais pesados foi utilizado o método EPA 3051A (USEPA, 1998) para determinação do pseudototal dos metais nas 104 amostras de solo. A abertura foi realizada em sistema fechado, forno de microondas (MarsXpress), por 8 min e 40 seg na rampa de temperatura, tempo necessário para atingir 175°C , mantendo-se esta temperatura por mais 4 min e 30 seg. Para as amostras dos perfis, foi utilizado o método de extração EPA 3052 (USEPA, 1996). Para determinação dos teores totais de metais (Anexo 5), a abertura das mostras também foi realizada em sistema fechado, forno de microondas (Mars Xpress), por 9 min e 30 seg na temperatura de rampa, até atingir 180°C , mantendo esta temperatura por mais 9 min e 30 seg. Após resfriamento, os tubos foram abertos e adicionados 4g de H_3BO_3 em cada amostra, com a finalidade de evitar a formação de cristais de fluoretos metálicos e prejudicar a recuperação de alguns analitos. Segunda etapa de aquecimento, o conjunto de tubos foi levado ao forno microondas por mais 9 min e 30 seg na temperatura de rampa, para atingir 180°C , mantendo esta temperatura por mais 1 min. As amostras foram vertidas para balões certificados de 25 mL, sendo o volume dos balões completado com água ultrapura e os extratos filtrados em papel de filtro lento (Macherey Nagel®).

O controle de qualidade da análise 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). Todas as recuperações foram satisfatórias. Soluções controle (prova em branco) foram introduzidas em cada bateria e acompanharam todo o processo de abertura das amostras e dosagem dos elementos.

Os ácidos utilizados nas análises foram de elevada pureza (Merck PA). Todas as diluições e soluções foram preparadas com balões e pipetas certificadas (NBR ISO/IEC), e em água ultra pura (Sistema Direct-Q 3 Millipore). Os extratos foram filtrados em papel de filtro quantitativo – faixa azul, filtração lenta (Macherey

Nagel®). Para limpeza e descontaminação das vidrarias, as mesmas foram mantidas em solução de ácido nítrico 5% por 24 horas e enxaguadas com água destilada.

2.6 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).

2.7 Análise geoestatística

Determinou-se a variabilidade e dependência espacial das variáveis regionalizadas, além do tamanho da zona de influência e a continuidade das características das amostras para os diferentes atributos no terreno (Landim, 1998). Em seguida realizou-se a construção dos mapas temáticos com a distribuição espacial dos metais pesados, utilizando os valores medidos em campo, por meio do software SURFER 7.02 (Golden Software, 2000) pela ferramenta de krigagem.

A krigagem, ao contrario de outros métodos de interpolação, corresponde à estimativa de uma matriz de covariância espacial que determina os pesos atribuídos às diferentes amostras, o tratamento da redundância dos dados, a vizinhança a ser considerada no procedimento inferencial e o erro associado ao valor estimado, utilizando o semivariograma em sua modelagem (Leenaers et al., 1990; Weber e Englund, 1994).

2.8 Avaliação do enriquecimento ou depleção dos metais pesados

O enriquecimento ou depleção dos metais pesados (M) foi avaliado utilizando Zr como elemento de referência, sendo o fator de enriquecimento (FE)

calculado a partir da equação abaixo (Blaser et al., 2000) utilizando o teor total de metais (Anexo 5):

$$FE = \frac{\left(\frac{M}{Zr}\right) \text{ Horizonte X}}{\left(\frac{M}{Zr}\right) \text{ Horizontes B/C, C ou R}}$$

FE= Fator de enriquecimento

M= Teor total de metal pesado considerado

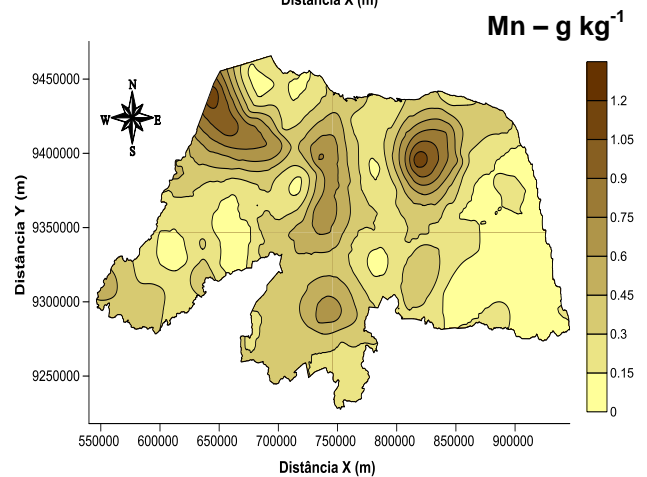
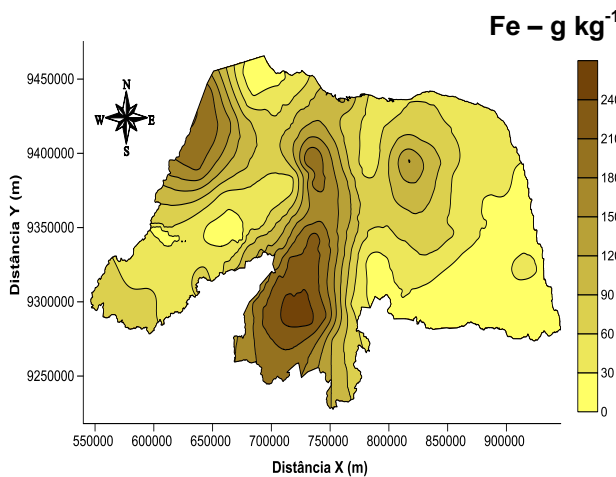
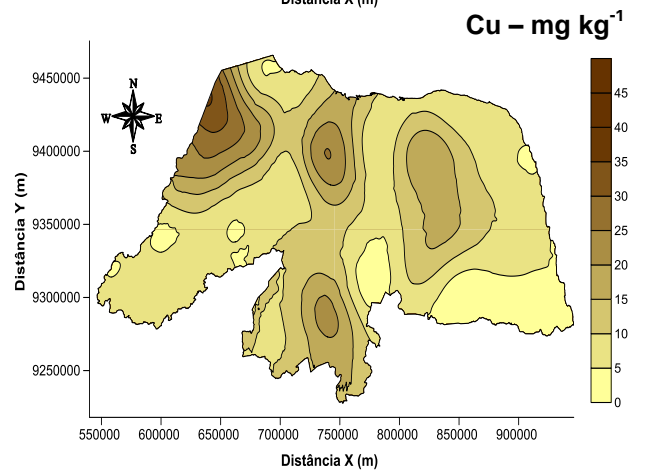
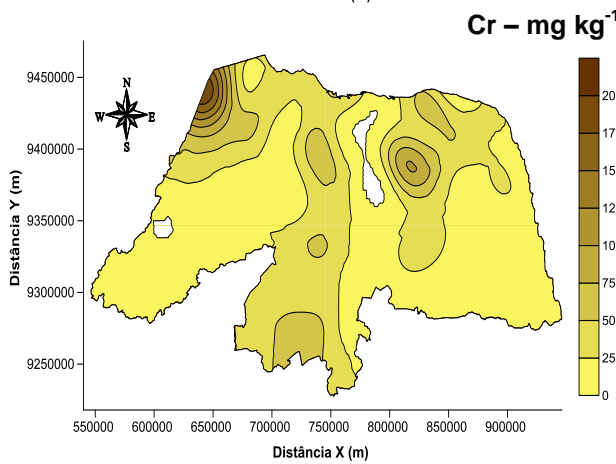
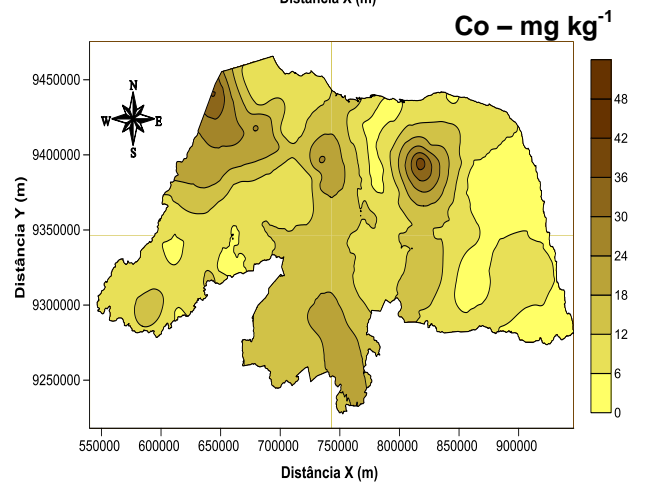
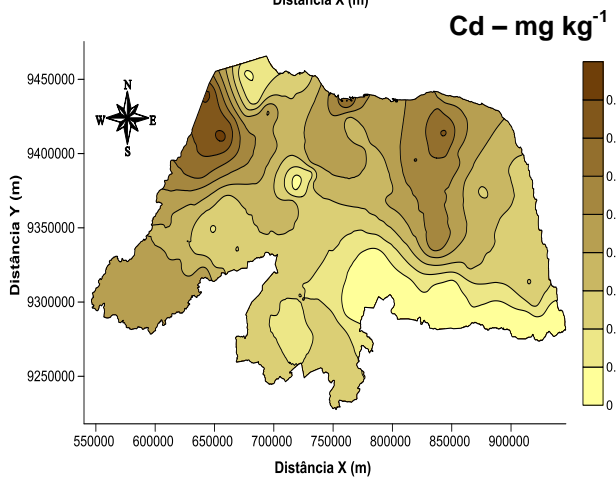
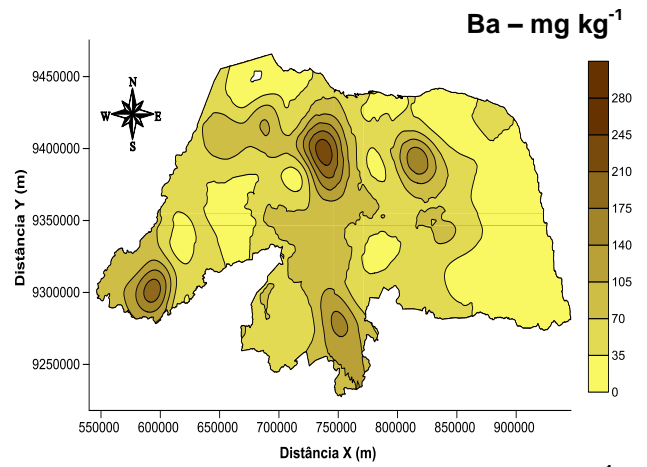
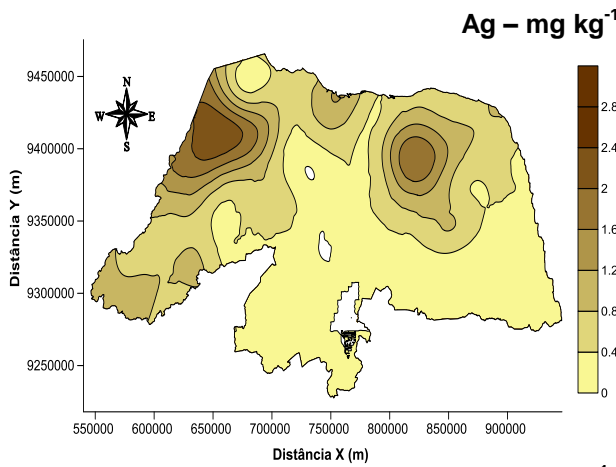
Zr= Teor total de zircônio

FE < 1 depleção e FE > 1 enriquecimento

3 Resultados e Discussão

3.1 Distribuição de metais pesados na camada superficial do solo

A distribuição espacial de Fe no RN (Figura 4) mostra claramente a influência do material de origem na concentração deste elemento. Teores variando de 3,35 a 274,14 g kg⁻¹ de Fe (Quadro 5) foram detectados nas amostras de solo analisadas. As maiores concentrações deste elemento foram observadas, principalmente, nas porções central e central sul do Estado, onde se encontram as explorações de diversos minérios como tungstênio (xelita), wollastonita e as minas de Fe. A geologia desta região é datada do Pré-Cambriano, compreendida por rochas cristalinas, de formações ferríferas metamórficas bandadas, denominadas de itabirito (Rosière e Chemale Jr, 2000; Spier et al., 2007), enriquecidas por processos geológicos que possibilitaram a existência desse minério intercalado com hematita compacta, com teores de Fe entre 65 e 70% (Angelim et al., 2006; Spier et al., 2007).



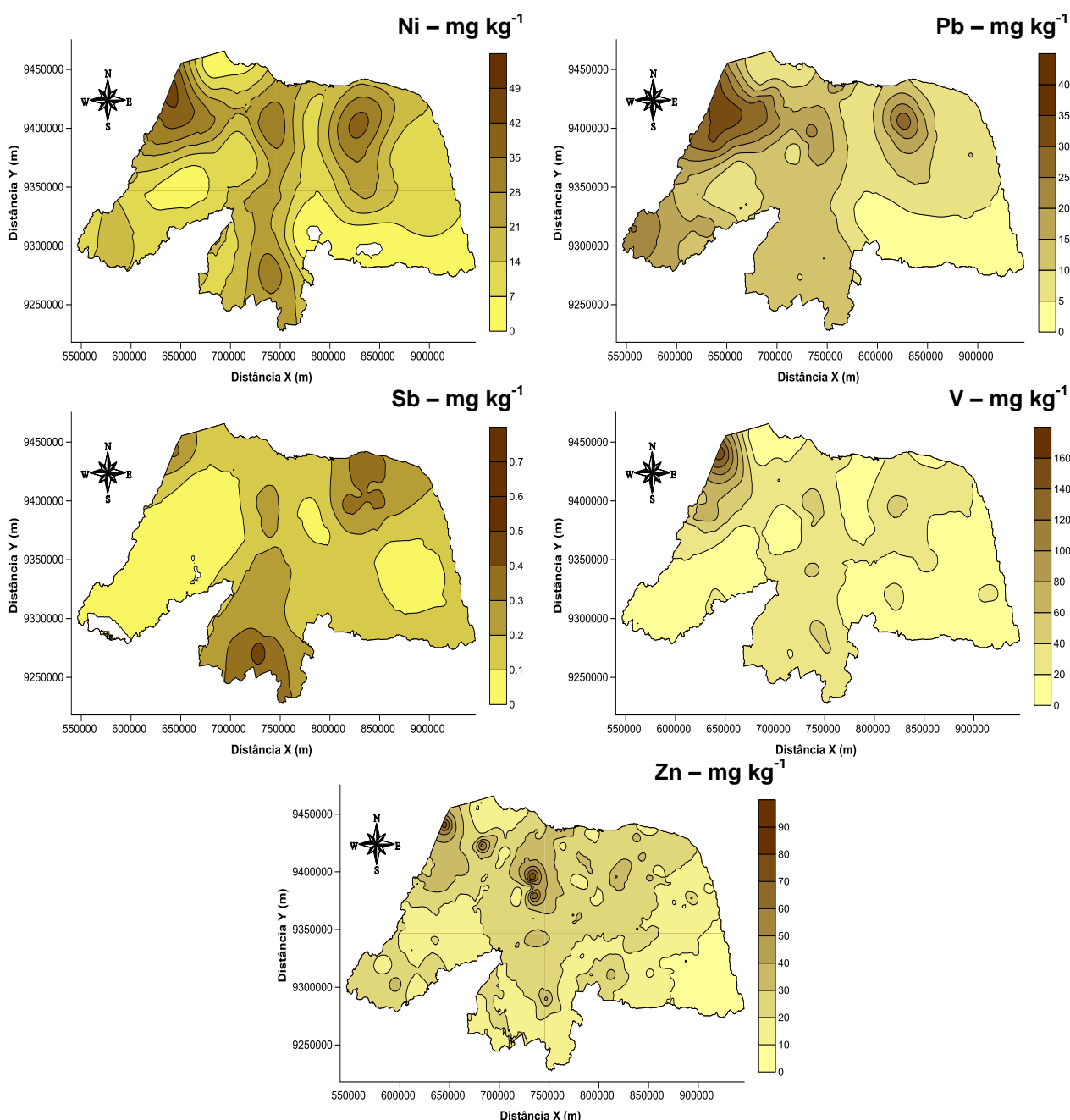


Figura 4: Distribuição espacial de metais pesados em solos do Rio Grande do Norte por interpolação geoestatística utilizando krigagem.

A disposição dos rejeitos das minas de Fe que operam na região, na camada superficial do solo, apresenta grande risco ambiental de contaminação ao expor às partículas ricas em Fe e nos metais Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, V e Zn, os quais mostram elevada afinidade geoquímica com o Fe, a intemperização e posterior dispersão do material particulado, seja por erosão hídrica ou eólica, lixiviação ou outras formas dispersantes destes elementos. Esta região está situada sobre a Depressão Sertaneja, compreendida por um diversificado

conjunto de padrões de relevo com predomínio de superfícies aplainadas com relevo plano e suavemente ondulado, facilita a distribuição do material rico em metais.

Biondi (2010) enfatiza que na atividade de mineração, a exposição ambiental não se limita apenas ao minério, em virtude da afinidade geoquímica, associação natural de metais em rochas, expor numa mesma área diversos metais. Nos rejeitos de mineração há maior atuação dos processos intempéricos, devido a exposição das rochas fracionadas em partículas menores e, posteriormente, maior liberação dos metais, o que representa um grave problema de contaminação ambiental (Nriagu e Pacyna 1988). Boussem et al. (2013) mencionam que, na distribuição vertical de metais pesados, há acumulação superficial resultante da dispersão dos resíduos de mineração por escoamento superficial e precipitação atmosférica. Nos resíduos da atividade de mineração ocorre a solubilização do metal, sendo estes distribuídos no ambiente pelos processos de drenagem natural, lixiviação e erosão (Cunha et al., 2003; Silva et al., 2004).

A distribuição espacial de todos os metais, com exceção de Ag e Cd (Figura 1), foi semelhante a do Fe e do Mn na porção central sul do Estado, ocorrendo concentrações elevadas de todos os metais, citados acima, na extensão superficial dos solos. Diversos trabalhos tem mostrado que os metais pesados apresentam grande afinidade geoquímica com os óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de Fe e Mn, sendo estes considerados excelentes amenizantes e barreiras geoquímicas para metais pesados em solos minerais (Chen et al., 1999; Becquer et al., 2006; Vodyanitskii 2010). A afinidade geoquímica entre estes elementos determina a acumulação conjunta do grupo, com variações relativas de abundância. Baize e Sterckeman (2001) relatam que solos com elevado teor de Fe, normalmente, apresentam altos teores naturais de Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, e associam esta relação a afinidade geoquímica entre eles, e que esta, na maioria das vezes, apresenta-se de forma linear.

As elevadas concentrações de metais observadas nos mapas de distribuição na porção central sul do Estado se devem a sequência de rochas básicas (Medeiros et al., 2010). Rochas básicas são caracterizadas por apresentarem altas concentrações de metais pesados, sendo Cu, Mn, V, Zn e Co elementos típicos dessa litologia, os quais são geralmente, encontrados em maior

quantidade nos solos desenvolvidos a partir destas do que de solos formados sobre rochas ácidas (Zakharikhina e Litvinenko 2010). Paye et al. (2010) relatam que solos derivados de rochas sedimentares e ígneas ácidas cristalinas, via de regra, apresentam teores bem menores de metais pesados quando comparados aos solos originados de rochas básicas, que são naturalmente mais ricas em metais. Biondi et al. (2011a) encontraram concentrações mais elevadas de metais em solos formados sobre basalto. Embora em pequena extensão, também são encontrados solos desenvolvidos sobre basalto nesta porção do Estado, que afloram na forma de diques descontínuos intrusivos no embasamento cristalino.

Os mapas de distribuição espacial mostram similar tendência entre todos os metais analisados na faixa compreendida desde a porção extremo-noroeste, passando pelo meio-norte, até próximo ao litoral-leste (Figura 4). Os solos desta porção do Estado são formados sobre uma sequência de rochas sedimentares aflorantes de calcários e dolomitos da Formação Jandaíra (Angelim et al., 2006). Por esta razão, elevado valor de pH (média 7,4) foi encontrado no mapa de distribuição nesta faixa (Figura 5), o que favorece a precipitação dos metais na forma de carbonatos. Sipos et al. (2008), estudando a sorção de metais em fases minerais de solos, verificaram que nas amostras que continham carbonatos, o principal processo de imobilização destes elementos foi a precipitação.

Ainda na mesma faixa citada acima, pode-se observar a distribuição de solos com teor de argila mais elevado (Figura 5). Provavelmente, devido aos calcários dessa região serem constituídos, por vezes, de argilitos, os quais conferem textura mais fina aos solos. O conteúdo de metais tende a ser maior em solos com teor de argila mais elevado, devido à capacidade dos argilominerais adsorverem cátions (Rodríguez-Martín et al., 2008).

A variabilidade espacial do CO (Figura 5) foi muito alta em todo o Estado, com poucos pontos de concentração mais elevada, principalmente na porção extremo noroeste. A fração argila e a matéria orgânica são propriedades essenciais do solo que influenciam a concentração de metais pesados nos mesmos, ambos contribuem significativamente para a capacidade de troca catiônica, a qual é fundamental para a adsorção de metais (Tume et al., 2010).