# ADELAZIL DE BRITO FABRICIO NETA

TEORES NATURAIS DE METAIS PESADOS EM SOLOS DA ILHA DE FERNANDO DE NORONHA

#### ADELAZIL DE BRITO FABRICIO NETA

# TEORES NATURAIS DE METAIS PESADOS EM SOLOS DA ILHA DE FERNANDO DE NORONHA

Dissertação 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 Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

Co-orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Caroline Miranda Biondi

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sheila Maria Bretas Bittar

# Ficha Catalográfica

# F124t Fabricio Neta, Adelazil de Brito

Teores naturais de metais pesados em solos da Ilha de Fernando de Noronha / Adelazil de Brito Fabricio Neta. -- Recife, 2012.

49 f.: il.

Orientador (a): Clístenes Williams Araújo do Nascimento. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Agronomia, Recife, 2012.

Inclui referências e apêndice.

1. Química do solo 2. Fertilidade do solo 3. Microbiologia do solo 4. elementos-traço 5. Contaminação do solo 6. Poluição do solo I. Nascimento, Clístenes Williams Araújo do, Orientador II. Título

CDD 631.4

#### ADELAZIL DE BRITO FABRICIO NETA

Dissertação intitulada "TEORES NATURAIS DE METAIS PESADOS EM SOLOS DA ILHA DE FERNANDO DE NORONHA", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Defendida e aprovada pela banca examinadora em 5 de Março de 2012.
Orientador:
Prof <sup>o</sup> Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento
Banca examinadora:
Prof <sup>o</sup> Dr. Évio Eduardo Chaves de Melo
Prof <sup>o</sup> Dr. Mateus Rosas Ribeiro Filho

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Sheila Maria Bretas Bittar

iii

"A vida sempre nos cologa diante de situações em que saltar no descenhecido é	0
"A vida sempre nos coloca diante de situações em que saltar no desconhecido é único caminho possível. Do contrário, não poderemos nascer para o novo."	O
Roberto Shinyashi	ki
Roberto Shinyashi	iki

0	fer	eço
$\mathbf{v}_{\mathbf{l}}$	,	υçυ

A todos que contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

# **Dedico**

Aos meus pais, Lucidalva e Ernesto, origem de tudo o que sou;
À minha irmã, Luciana, meu porto seguro;
Ao meu sobrinho, Matheus, meu pequeno tesouro;
Ao meu noivo, João Paulo, meu bálsamo.

#### **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom de viver e por todas as oportunidades que tive até os dias de hoje.

Aos meus pais, Lucidalva e Ernesto, que desde o meu nascimento me cercam de cuidados e me amam incondicionalmente. Sinto que todos os momentos ao lado deles foram e são edificantes, desde o primeiro passo. Cada palavra, cada gesto me fazem refletir sobre os mais variados aspectos e sobre os caminhos a serem seguidos. Agradeço pela educação e pelos princípios a mim transmitidos, honestidade, respeito ao próximo, sinceridade, força de vontade e coragem. Desejo poder realizar os meus objetivos e contar com a presença deles para que possamos juntos, festejar cada conquista.

À minha irmã Luciana, que em todos os momentos desta longa caminhada me apoiou e incentivou a alçar novos vôos, que mesmo sentindo minha falta em muitos momentos, soube me esperar e me receber com abraços calorosos, cheios de amor e sinceridade. Ao meu cunhado Gutemberg, pelas palavras de incentivo. Ao meu sobrinho, Matheus, pela renovação diária e constante, pela oportunidade de voltar no tempo e observar o mundo através da janela da inocência e da ingenuidade de uma criança.

Aos meus familiares (tias, tios, primas e primos), Elvira, Lúcia, Creuza, Lucinha, Prazeres, Andréa, Adeilza, Maria da Conceição, Vanessa, Karla, Katarina, Ailton, José, Henrique, João Vitor, Tony, aos quais peço desculpas pela ausência. Mal necessário, cuja recompensa um dia será alcançada.

Ao meu noivo, João Paulo, pela cumplicidade e profissionalismo, pelo amor e presença constante, pelos conhecimentos compartilhados e paciência nos momentos de dúvidas e incertezas diversas.

Aos meus sogros, Maria das Neves e Espedito e às minhas cunhadas, Polyana e Ana Paula, pelas palavras de incentivo, mesmo que à distância.

Ao professor Clístenes, pela atenciosa orientação. Agradeço pela transmissão de conhecimentos, esclarecimento de dúvidas e surgimento de muitas outras. Pela amizade, compreensão e confiança, além das doses de poesia. Toda sua

seriedade me faz perceber que ainda existem pessoas responsáveis, dedicadas ao que fazem e o fazem muito bem.

À professora Caroline Biondi, mãe científica e eterna amiga, pela qual tenho enorme apreço e admiração. Pelos ensinamentos, momentos compartilhados, esclarecimentos e sugestões.

À professora Sheila Bittar, pelos questionamentos e discussões esclarecedoras sobre diversos assuntos.

Ao Dr. Flávio Adriano Marques, pela gentil concessão de dados sobre os solos do Arquipélago de Fernando de Noronha e atenção especial quanto ao desenvolvimento desta dissertação.

Ao Engenheiro Agrônomo José Fernando Wanderley (Zeca), pelos conhecimentos transmitidos.

Aos professores, Ângelo Giuseppe, Mateus Rosas Ribeiro, Mário de Andrade Lira Júnior, Maria Betânia Galvão, Brivaldo Gomes, Mateus Rosas Ribeiro Filho, Valdomiro de Souza, que se dispuseram a transmitir parte de seus conhecimentos e despertaram interesse para que eu pudesse desbravar novos caminhos.

Às amigas de longa data, Sully, Suany, Andresa, Tathiana, Emmanuelle, Thaysa, Karina e Josângela, pela cumplicidade e preocupação diante de diversos aspectos. Aos amigos, Airon, Renato, Vinícius, Álvaro, Agenor, Bruno Toríbio e Othon Gibson, por se mostrarem acessíveis e sempre dispostos a ajudar. Ao amigo Mauro Vagner (*in memorian*), que Deus levou há pouco tempo para perto de si, mas sempre estará presente em meus pensamentos.

Às novas amigas, Maria do Socorro, Monaliza, Ítala e Daniela, pela convivência e respeito, principalmente nos dias de mau humor ou preocupação excessiva, pelas boas risadas e momentos de ócio. Pela preocupação constante com o bem-estar mútuo.

À Socorro (Socorrinho, Help), pelo carinho e conforto de mãe. Sem a qual, muitas questões não seriam solucionadas. À Eliane (amiga e conselheira desde a época da Graduação), por todo apoio nos momentos difíceis e pelas

boas conversas nos momentos bons, pelo compartilhamento de experiência e transmissão de trangüilidade nos momentos de inquietude da alma.

A Josué, Sr. Camilo e Sr. Luiz, responsáveis pela recepção matinal, repleta de conhecimentos e opiniões diversas.

À equipe do laboratório de Fertilidade do Solo, Rayana, Neila, William, Bruno, Paula, Wildson, Ygor, Raíza, Agenor, Márcio, Welka e Hailson, pelo apoio físico e/ou emocional.

À minha turma da Pós Graduação, Monaliza, Edivan, Givanildo, Danubia, Rosângela, Emmanuella, Marilúcia, pelo aprendizado e convívio. Incompatibilidades de gênero sempre existirão, o mais importante é saber respeitar o espaço de cada um. Momentos vividos: lição aprendida.

Aos membros da banca avaliadora, Évio Eduardo Chaves de Melo, Mateus Rosas Ribeiro Filho, Sheila Maria Bretas Bittar, pelas observações, modificações sugeridas e comentários esclarecedores.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta pesquisa.

# SUMÁRIO

Pág.
AGRADECIMENTOSvi
LISTA DE QUADROS E ANEXOxi
RESUMOxii
ABSTRACTxiii
1. INTRODUÇÃO1
REVISÃO DE LITERATURA
2.2. Distribuição dos Solos na paisagem5
2.3. Metais pesados5
2.4. Valores Orientadores de Qualidade do solo6
3. MATERIAL E MÉTODOS9
3.1. Coleta das amostras de solo9
3.2. Digestão ácida das amostras e controle de qualidade das análises9
3.3. Determinação dos metais e obtenção dos valores de referência de qualidade para solos
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO14
4.1. Taxas de Recuperação dos elementos na amostra certificada e nos Spikes14
4.2. Teores de metais nas amostras de Solos de Fernando de Noronha15
4.2.1. Bário
4.2.2. Níquel
4.2.3. Cobre
4.2.4. Zinco
4.2.5. Cromo
4.2.6. Cobalto
4.2.7. Vanádio e Antimônio21
4.2.8. Prata e Molibdênio22

4.3. Valores de Referência de Qualidade	23
4.4. Correlações entre teores dos metais e atributos dos solos	25
5. Conclusões	28
6. Literatura citada	29
ANEXO	36

# LISTA DE QUADROS E ANEXO

		Pág.
Quadro 1.	Classe de solo e localização dos perfis de solos da Ilha de	11
	Fernando de Noronha	
Quadro 2.	Material de origem dos solos da Ilha de Fernando de Noronha	12
Quadro 3.	Caracterização química e física dos perfis de solos da Ilha de	13
	Fernando de Noronha	10
Quadro 4.	Recuperação média dos metais pesados na amostra de solo	
	certificado (2709 - San Joaquin), valores determinados,	15
	certificados e recuperados por lixiviação	
Quadro 5.	Teores de Ba, Ni e Cu nos horizontes Superficial e	18
	Subsuperficial dos solos da Ilha de Fernando de Noronha	10
Quadro 6.	Teores de Zn, Cr e Co nos horizontes Superficial e	20
	Subsuperficial dos solos da Ilha de Fernando de Noronha	20
Quadro 7.	Teores de V e Sb nos horizontes Superficial e Subsuperficial	22
	dos solos da Ilha de Fernando de Noronha	22
Quadro 8.	Valores de Referência de Qualidade para solos da Ilha de	24
	Fernando de Noronha	24
Quadro 9.	Coeficientes de correlação linear simples entre os teores de	
	metais e destes com atributos dos solos nos horizontes	27
	Superficial e Subsuperficial dos solos da Ilha de Fernando de	21
	Noronha	
ANEXO	Mapa detalhado de Solos do Arquipélago de Fernando de	26
	Noronha	36

FABRICIO NETA, Adelazil de Brito, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Março 2012. **TEORES NATURAIS DE METAIS PESADOS EM SOLOS DA ILHA DE FERNANDO DE NORONHA.** Orientador: Clístenes Williams Araújo do Nascimento. Co-orientadoras: Caroline Miranda Biondi e Sheila Maria Bretas Bittar.

#### **RESUMO**

O arquipélago de Fernando de Noronha situa-se distante do litoral e integra as Ilhas Vulcânicas Oceânicas do Brasil. Atualmente é um Parque Nacional Marinho protegido pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade-ICMBio, representando um ambiente pouco alterado e, por estar afastado de fontes de contaminação antrópica, pode representar bem os teores naturais de metais em solos de origem vulcânica. Por esta razão, este trabalho objetivou a determinação dos teores naturais de Ag, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, V e Zn, e o estabelecimento de valores de referência de qualidade (VRQ) para nove solos da Ilha de Fernando de Noronha. As amostras de solo foram submetidas à digestão ácida pelo método 3051A, em conformidade com as especificações da legislação vigente no país, e as determinações realizadas por espectrofotometria de emissão por plasma. De modo geral, os teores naturais de metais pesados observados para a ilha foram maiores que teores normalmente observados em áreas continentais. Estes teores variaram em função da ordem de solo e do material de origem, sendo constatados no Neossolos os teores mais baixos e, nos Cambissolos, os mais altos, para a maioria dos metais analisados. Os VRQ calculados para Ag, Co, Cu, Mo, V e Zn indicam que os solos avaliados apresentam teores destes metais que atendem ao critério de valor de qualidade exigido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Para os elementos Ni, Cr, Sb e Ba foram calculados teores que ultrapassam o valor de prevenção adotado pelo CONAMA.

Palavras-chave: elementos-traço, contaminação do solo, poluição do solo.

FABRICIO NETA, Adelazil de Brito, Universidade Federal Rural de Pernambuco, March 2012. **HEAVY METALS IN SOILS FROM FERNANDO DE NORONHA, BRAZIL.** Adviser: Clístenes Williams Araújo do Nascimento. Coadvisers: Caroline Miranda Biondi e Sheila Maria Bretas Bittar.

#### **ABSTRACT**

The archipelago of Fernando de Noronha lies 360 km from the continent and is part of the Volcanic Islands of Brazil. Fernando de Noronha is a Marine National Park protected by The Institute Chico Mendes for Biodiversity Conservation and represents a low impacted environment where natural concentrations of metals in soil cand be studied. Thus, the work was carried out to determine the natural concentrations of Ag, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, V and Zn in such soils. Additionally, the guidelines values of metals required by the Brazilian legislation (CONAMA, 2009) were also provided. In general, the natural concentrations of metals in the archipelago soils were higher than observed for continental soils. The concentrations varied according to the parent material, being highest in Cambisols and lowest in Arenosols for the majority of metals analyzed. The Soil Quality Values calculated to Ag, Co, Cu, Mo, V and Zn indicated that Fernando de Noronha soils pose no risks for human health and ecosystem. On the other hand, the concentrations of Ni, Cr, Sb, and Ba are above the Prevention Value and monitoring is mandatory to assess the contamination risks.

**Keywords:** Trace elements; soil contamination; soil pollution.

# 1. INTRODUÇÃO

O elevado crescimento demográfico, especialmente em países subdesenvolvidos e em desenvolvimento, tem sido reportado como uma das maiores fontes de preocupação para a sustentabilidade ambiental. Este fenômeno implica em maior demanda por alimentos e bens de consumo, que por sua vez, acarreta um aumento no número de indústrias (têxteis, eletrônicas e alimentícias) que, na tentativa de atender as necessidades da população, produzem quantidades elevadas de resíduos descartados, muitas vezes, de forma inadequada e promovendo a degradação de diversos ecossistemas. Muitos destes resíduos contêm elementos tóxicos a humanos e animais. Dentre estes, os metais pesados ocupam lugar de destaque e vem sendo intensamente estudados. Neste sentido, é fundamental compreender os processos que ocorrem no solo, a composição química e a capacidade de contaminação deste por metais pesados para proteção do solo e, por extensão, do ambiente.

Os metais pesados ocorrem no solo de forma natural ou antrópica. Tais elementos tornam-se perigosos no momento em que atingem níveis de poluição e promovem alterações nos componentes bióticos dos ecossistemas. Alguns dos metais são essenciais às plantas e aos homens, como por exemplo, zinco, cobre e ferro, enquanto outros (chumbo, cádmio e cromo) não possuem essencialidade conhecida. O contato do homem com metais pesados pode ocorrer por diversas maneiras, sendo as principais vias a ingestão de alimentos e água, inalação, absorção dermal e ingestão de solo (Selinus, 2006).

O conhecimento da concentração de metais pesados no ambiente requer informações prévias locais. Em Dezembro de 2009, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em sua Resolução Nº 420, instituiu uma série de critérios metodológicos para o estabelecimento de valores orientadores de qualidade para solos, e um prazo máximo de 4 anos para que todos os Estados da União e o Distrito Federal apresentem tais valores junto ao órgão ambiental competente. Estes valores possibilitam verificar a ausência de contaminação ou o nível desta nos solos (Biondi *et al.*, 2011a). Os valores indicados por este órgão subdividem-se em: Valor de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Investigação (VI).

O estado de Pernambuco possui um conjunto de solos constituído por 35 perfis representativos das ordens que ocorrem em suas regiões fisiográficas, Zona da Mata, Agreste e Sertão. Este conjunto de solos, denominado Solos de Referência, teve seus teores naturais de metais pesados determinados por Biondi (2010). Os solos do Arquipélago de Fernando de Noronha, no entanto, não foram contemplados neste estudo.

O arquipélago de Fernando de Noronha situa-se distante do litoral e integra as Ilhas Vulcânicas Oceânicas do Brasil. Atualmente é um Parque Nacional Marinho protegido pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade-ICMBio, representando um ambiente pouco alterado e, por estar afastado de indústrias e diversas fontes de contaminação antrópica, tem despertado o interesse de pesquisadores (Clemente *et al.*, 2009; Castro, 2010). A constituição geológica é majoritariamente vulcânica com exceções para reduzidas áreas em que ocorrem sedimentos marinhos (Marques, 2004), o que sugere uma tendência a teores mais elevados de metais pesados nos solos quando comparados à maioria dos Solos de Referência de Pernambuco, originados predominantemente de rochas metamórficas e sedimentos do Grupo Barreiras.

Diante do exposto, esta pesquisa objetivou a determinação dos teores naturais de Ag, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, V e Zn, e o estabelecimento de valores de referência de qualidade para solos da Ilha de Fernando de Noronha. Os resultados podem fornecer subsídios para o gerenciamento ambiental do Arquipélago e auxiliar no monitoramento de áreas potencialmente contaminadas.

# 2. REVISÃO DE LITERATURA

# 2.1. Arquipélago de Fernando de Noronha: localização, formação, clima, vegetação, geologia e relevo

O Arquipélago encontra-se isolado no Atlântico Sul Equatorial e situa-se a 3°51' S e 32°25' W. Sua área total equivale a 26 km² e é constituído por uma ilha principal - Fernando de Noronha (única ilha vulcânica brasileira constantemente habitada) e mais de 20 ilhotas ou rochedos, distanciando-se 360 km de Natal-RN e 545 km de Recife-PE. Em 2001, o arquipélago foi reconhecido pela Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleontológicos - SIGEP/UNESCO, como patrimônio geológico brasileiro. Atualmente, é um Parque Nacional Marinho protegido legalmente pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade-ICMBio (Castro, 2010). Tal órgão tem a missão de proteger o patrimônio natural e promover o desenvolvimento socioambiental nas Unidades de Conservação, mediante o monitoramento do uso público e da exploração de recursos naturais.

O Arquipélago de Fernando de Noronha integra as Ilhas Oceânicas Vulcânicas do Brasil. Tais ilhas são porções emersas de cadeias montanhosas localizadas no oceano e caracterizam-se pelo acúmulo de produtos eruptivos. São formadas, unicamente, pela dinâmica do manto ou desta associada à atuação de "Hot spots", coluna de material rochoso superaquecido (Teixeira *et al.*, 2003; Almeida, 2006).

A dinâmica do manto é representada pela movimentação das placas tectônicas. O afastamento entre as placas permite que o magma se movimente no sentido vertical, favorecendo o crescimento de elevações e cristas vulcânicas no assoalho oceânico. A associação entre a dinâmica do manto e a atuação de "Hot Spots" é verificada quando uma placa tectônica passa sobre um "Hot Spot" e, à medida que o material rochoso superaquecido ascende em direção à superfície, a porção superior se funde originando uma grande quantidade de magma (Teixeira et al., 2003; Szabó et al., 2009). A origem do arquipélago de Fernando de Noronha está relacionada com o afastamento de duas placas tectônicas (Africana e Sul-Americana) associado à atuação de um "Hot Spot", que promoveu o surgimento de uma cadeia de vulcões sobre o

assoalho oceânico. O arquipélago de Fernando de Noronha é o cume de um destes vulcões emersos (Marques, 2004; Tassinari, 2009).

O clima do arquipélago é do tipo AW' (quente e úmido com chuvas de verão-outono), segundo a classificação de Köppen. São verificadas duas estações bem definidas, seca e chuvosa, de agosto a janeiro e fevereiro a julho respectivamente. As médias anuais de precipitação e temperatura são de 1.300 mm ano<sup>-1</sup> e 25°C (Almeida, 2002; Teixeira *et al.*, 2003; Castro, 2010).

A vegetação exibida pelo arquipélago é bastante variada e marcada pela caducifolia. As pequenas ilhas exibem uma fisionomia vegetal monótona, predominantemente, herbácea. Enquanto nas ilhas de maiores dimensões e substrato variável, a vegetação é composta por um maior número de espécies e portes diferenciados (Batistella, 1996). Grande parte da vegetação original foi substituída e muitas espécies foram introduzidas para suprir a alimentação humana e de rebanhos. Dentre elas destacam-se árvores frutíferas como mangueiras, cajazeiras e caramboleiras, e uma espécie forrageira utilizada na alimentação de rebanhos, a leucena, que atualmente ocupa 80% da ilha principal e tem provocado a redução no crescimento de outras espécies devido ao seu porte elevado e copa densa. (Almeida, 2002)

O arquipélago exibe uma paisagem constituída por um substrato de rochas piroclásticas (tufos, tufos-brechas, lapili-tufos e aglomerados), com inclusões de rochas magmáticas alcalinas que, após um longo período, foram recobertas por ankaratritos e seus piroclastos (Almeida, 1958; 2002).

A região central é marcada por um baixo platô, resultante de uma superfície de erosão que se manifesta na forma de tufos e brechas vulcânicas. A ilha principal possui contorno irregular e caracteriza-se por planaltos, morros, baixada litorânea e depósitos fluviais (Almeida, 2006; Marques *et al.*, 2007a).

### 2.2. Distribuição dos Solos na paisagem

Após um estudo pedológico detalhado da ilha principal, pesquisadores da Universidade Federal Rural de Pernambuco descreveram 26 perfis de solo (ANEXO 1). Estes perfis foram enquadrados em três ordens: Neossolos, Cambissolos e Vertissolos (Ribeiro *et al.*, 2005) segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS (EMBRAPA, 2006).

Os solos pouco evoluídos do arquipélago exibem características peculiares e reflem a influência do relevo movimentado, do clima tropical com franco domínio oceânico e a idade relativamente jovem das rochas vulcânicas ou sedimentares (Teixeira et al., 2003; Ribeiro et al., 2005).

De acordo com Marques (2004), os Neossolos relacionam-se com áreas de encosta, relevo forte ondulado ou com dunas e praias formadas por material provindo de arenitos ou sedimentos arenosos marinhos, enquanto os Cambissolos ocorrem nas posições mais preservadas do planalto, próximas aos divisores d'água ou no terço inferior dos morros fonolíticos, em diversos níveis topográficos. Os Vertissolos, por sua vez, associam-se a áreas de depressões e imperfeitamente drenadas.

### 2.3. Metais pesados

Os metais pesados encontrados no solo podem ser de origem natural ou antrópica. A ocorrência natural deve-se à constituição química de rochas e à precipitação de material particulado presente na atmosfera. Enquanto fontes antrópicas relacionam-se às atividades de mineração, industrial e agrícola, e ao descarte indiscriminado de resíduos industriais e domésticos (Nammoura Neto et al., 2009, Oliveira et al., 2011a).

A concentração de metais pesados nos solos reflete, até certo ponto, a composição química do material de origem. Solos provenientes de rochas básicas tendem a exibir teores mais elevados de metais quando comparados a solos desenvolvidos a partir de outras rochas. No entanto, solos originados de um mesmo material de origem podem exibir teores diferentes de metais pesados em função da atuação de processos pedogenéticos e do grau de

desenvolvimento do solo (Fadigas *et al.*, 2002; Oliveira e Costa, 2004; Biondi *et al.*, 2011b).

As rochas, mediante o intemperismo físico, se desintegram e tornam-se expostas às intempéries químicas, que por sua vez desencadearão uma série de reações como hidrólise, acidólise, hidratação, dissolução e oxidação, promovendo a solubilização de diversos elementos, inclusive metais pesados, tornando-os passíveis de serem lixiviados e/ou translocados no perfil do solo (Toledo *et al.*, 2009).

Toda atividade antrópica promove alterações no ambiente. No entanto, o descarte indevido de resíduos industriais e domésticos constitui uma das principais fontes de poluição e contaminação ambiental. Ao atingirem os mananciais hídricos, os resíduos serão degradados e seus constituintes químicos serão inseridos no ciclo hidrológico, entrando em contato com o homem no momento em que o indivíduo utilizar água para irrigar áreas cultivadas ou consumi-la diretamente, o que representa sérios riscos à saúde humana, visto que os metais são persistentes, cumulativos e maléficos (Pierzynski *et al.*, 2005; Selinus, 2006).

#### 2.4. Valores Orientadores de Qualidade do solo

A contaminação ambiental é um dos assuntos mundiais mais discutidos da atualidade. No entanto, políticas de gerenciamento de áreas contaminadas requerem informações prévias locais, como por exemplo, os teores de diversas substâncias naturalmente encontradas em solos e águas. Neste contexto, entender a origem e dinâmica dos metais pesados nos solos permite a correta interpretação de dados obtidos em pesquisas que visam avaliar a contaminação ou poluição do ambiente, inclusive no que diz respeito ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade.

Diversos países (Holanda, Alemanha, Estados Unidos, Suécia, Rússia, Reino Unido) possuem valores orientadores de qualidade para solos e águas (CETESB, 2001). Tais valores são pré-estabelecidos por órgãos ambientais e possibilitam verificar ausência de contaminação ou o nível desta nos solos (Biondi *et al.*, 2011a). O estabelecimento dos valores orientadores permite a tomada de decisões quanto à avaliação e recuperação de áreas contaminadas

por metais pesados ou outras substâncias, levando em consideração a correta disposição final de resíduos.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em sua Resolução Nº 420 (Dezembro/2009) estabeleceu um prazo de 4 anos a partir da data de publicação, para que todos os Estados da União e o Distrito Federal apresentem junto ao órgão ambiental competente, os valores de referência de qualidade para substâncias que ocorrem naturalmente no solo e indica critérios metodológicos que devem ser seguidos para obtenção dos valores orientadores (Valor de Referência de Qualidade - VRQ, Valor de Prevenção - VP e Valor de Investigação - VI), a saber: "os solos analisados devem ser representativos quanto aos aspectos geomorfológicos, pedológicos e geológicos da região estudada; a coleta dos referidos solos deve ser realizada em locais com mínima ou nenhuma interferência antrópica; os solos deverão ser caracterizados (pH, CTC, teores de areia, silte, argila e óxidos de Fe, Al e Mn) conforme metodologia sugerida nesta resolução; as amostras devem ser submetidas a métodos analíticos reconhecidamente adequados (USEPA 3050, 3051 ou sua atualizações)".

O cumprimento de tais critérios permite a padronização das análises, tornando viável a aplicação dos valores orientadores, bem como a comparação de resultados obtidos por pesquisadores em âmbito nacional.

Valor de Referência de Qualidade (VRQ): refere-se ao teor natural de metais pesados presentes no solo, sem que este tenha passado por interferências de atividades antrópicas. Para o estabelecimento do VRQ, diversos métodos estatísticos podem ser utilizados. Dentre os quais se destaca o percentil (75°, 90° ou 95°), sendo o percentil 75° o mais adotado (Fadigas, et al., 2006; CETESB, 2001; Biondi, 2010). Este procedimento consiste em organizar os dados (ordem decrescente), selecionar a posição referente a 75% da população amostral e excluir os 25% restante (localizados acima dos 75%). Teores abaixo do percentil escolhido são considerados naturais, enquanto os que estão acima são considerados anomalias geológicas ou provenientes de atividades antrópicas. Para Fadigas et al. (2006), o estabelecimento de VRQ a partir de resultados analíticos de concentração de metais pesados baseados na média, em intervalos de confiança ou percentil 75°, tem como principal limitação a diversidade de solos que ocorrem no Brasil.

<u>Valor de Prevenção (VP):</u> refere-se ao valor limite de metal no solo, sem que haja comprometimento das funções do solo, é intermediário entre VRQ e VI. Por ser intermediário, merece atenção especial. Pois quando se observa em uma determinada área que o teor de ao menos um dos metais atingiu o VP é necessário realizar monitoramento e avaliações constantes, com a finalidade de garantir as funções do solo.

<u>Valor de Investigação (VI):</u> refere-se ao valor acima do qual existem riscos potenciais à saúde humana. A determinação deste valor baseia-se em uma análise de risco e considera a dose máxima aceitável absorvida pelo organismo. Quando se observa um valor acima do *VI* são necessárias ações de gerenciamento da contaminação (CONAMA, 2009).

No Brasil, o estado de São Paulo foi o primeiro a estabelecer valores orientadores de qualidade para solos e água pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). Os valores adotados por este órgão ambiental foram definidos com base no método de avaliação de risco utilizado pela Holanda, mediante o uso da ferramenta de modelagem matemática - *C-soil.* Tal metodologia adota o critério da multifuncionalidade do solo, considerando o risco à saúde humana e ao meio ambiente (CETESB, 2001). Recentemente, Caires (2009), Biondi (2010) e Santos (2011) realizaram pesquisas visando à obtenção dos teores naturais de metais pesados e posterior estabelecimento de VRQ para solos dos Estados de Minas Gerais, Pernambuco e Mato Grosso/Rondônia, respectivamente.

# 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Coleta das amostras de solo

Os solos utilizados nesta pesquisa integram o Banco de Solos do Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco e foram classificados por Ribeiro *et al.* (2005), segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo - SiBCS (Embrapa, 2006). A seleção dos solos utilizados nesta pesquisa baseou-se na representatividade dos perfis em relação à área e na diferença do material de origem entre as ordens de solo. Foram utilizadas amostras dos dois primeiros horizontes de 9 perfis de solos da Ilha de Fernando de Noronha. As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira com abertura de 2 mm, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA). Parte desta TFSA foi macerada em almofariz de ágata e em seguida passada em peneira de aço inox com abertura de 0,3 mm (ABNT nº 50). Informações quanto à descrição e localização, material de origem, caracterização química e física dos solos encontram-se nos Quadros 1, 2 e 3, respectivamente.

### 3.2. Digestão ácida das amostras e controle de qualidade das análises

As amostras foram digeridas de acordo com o método 3051A, descrito pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1998). O procedimento consistiu em transferir um grama das amostras previamente maceradas para tubos de teflon, adicionar nove mililitros de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e três mililitros de ácido clorídrico (HCI). Após averiguar que os tubos estavam hermeticamente fechados, os mesmos foram mantidos no forno de microondas (Mars Xpress) por 13'10", sendo 8'40" o tempo necessário para o equipamento atingir a temperatura de 175°C e 4'30" o tempo em que as amostras foram mantidas na temperatura atingida. Após este período o equipamento realiza uma segunda etapa do procedimento analítico-resfriamento (15'). Finalizada a digestão, as amostras foram transferidas para balões volumétricos certificados (NBR ISO/IEC) de 25 mL e o volume

completado com água destilada. Os extratos foram filtrados através de papel de filtragem lenta, faixa azul (Marcherey-Nagel<sup>®</sup>). As digestões foram realizadas em triplicata.

Para o processo de digestão, foram utilizados ácidos com pureza elevada (Merck, P. A.). Após cada bateria de digestão, os tubos de teflon e vidrarias foram mantidos em solução de ácido nítrico (5%) por um período mínimo de três horas.

Para que fosse estabelecido o controle de qualidade das análises, utilizou-se uma amostra certificada de solo *(SRM 2709 - San Joaquin Soil Baseline trace element concentrations)* e soluções multielementares (*spikes*). O solo SRM 2709 apresenta valores certificados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST). As soluções multielementares dos metais analisados (Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Ti, V e Zn) foram preparadas a partir de soluções - estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> (TITRISOL® - Merck); a solução de Sb foi preparada a partir de solução – estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> (SPEX CertPrep®) e possuíram concentração igual ao ponto central das curvas de calibração do aparelho.

# 3.3. Determinação dos metais e obtenção dos valores de referência de qualidade para solos

Os metais foram dosados por meio de espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, PerkinElmer) com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, utilizando-se amostrador automático AS 90 plus. O modo de observação dos elementos (axial ou radial) foi escolhido de acordo com as recomendações do equipamento.

Os dados obtidos foram submetidos à análise estatística descritiva (média, mediana e desvio padrão) e correlações de Pearson entre os metais analisados e destes com atributos do solo, mediante o uso do software SAEG. O estabelecimento dos valores de referência de qualidade (VRQ) foi realizado com base no Percentil 75, conforme indicado pelo CONAMA (2009).

Quadro 1. Classificação de solo e localização dos perfis de solos da Ilha de Fernando de Noronha

Perfil	Classificação de Solo	Coordenadas UTM
1	CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico léptico A moderado textura média	3°48'43,16" S e 32°23'13,03"W
2	NEOSSOLO REGOLÍTICO Psamítico bioclástico-carbonático, A moderado, fase relevo suave ondulado	3°52'07,12" S e 32°26'09,73"W
3	CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico, A moderado, álico, textura média cascalhenta, fase relevo ondulado, substrato fonolito	3°50'52,51" S e 32°25'15,73"W
4	VERTISSOLO CROMADO Órtico solódico, A moderado, textura muito argilosa, fase relevo plano	3°51'21,75" S e 32°25'12,14"W
5	CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico léptico, A moderado, textura média, fase relevo forte ondulado, substrato basalto	3°51'03,69" S e 32°26'16,06"W
6	CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico típico, A moderado, textura média, fase relevo ondulado, substrato basalto	3°50'49,49" S e 32°24'39,77"W
7	CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico, gleico, solódico, A moderado textura argilosa/muito argilosa	
8	CAMBISSOLO HÁPLICO Sódico vértico, A moderado textura muito argilosa	
9	VERTISSOLO CROMADO Sódico gleico, A moderado textura muito argilosa	

----: Dados não disponíveis. Fonte: Marques (2004)

Quadro 2. Material de origem dos solos da Ilha de Fernando de Noronha

Perfil	Classificação de Solo	Material de Origem
1	CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico léptico	Rochas basálticas
2	NEOSSOLO REGOLÍTICO Psamítico bioclástico-	Sedimentos arenosos de origem
2	carbonático	marinha
3	CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico	Fonolitos
4	VERTISSOLO CROMADO Órtico solódico	Tufos, Brechas e Aglomerados
4	VERTISSOLO CROMADO Offico solodico	vulcânicos
5	CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico léptico	Rochas basálticas
6	CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico típico	Ankaratritos
7	CAMBISSOLO HÁPLICO To Eutrófico vértico	Fonolitos
8	CAMBISSOLO HÁPLICO Sódico vértico	Rochas basálticas
9	VERTISSOLO CROMADO Sódico gleico	Tufos, Brechas e Aglomerados
7	VERTISSOLO CROMADO Sudico gicico	vulcânicos

Fonte: Ribeiro et al. (2005); Marques (2004).

Quadro 3. Caracterização química e física dos perfis de solos da Ilha de Fernando de Noronha

Horizonte	Profundidade	pH (H <sub>2</sub> O)	Ca+Mg	Al	Na	K	P	C.O.	Areia Total	Silte	Argila	De Solo	nsidade Partículas
	cm	(1:2,5)		cmol	c dm <sup>-3</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		g	kg <sup>-1</sup>			-t m <sup>-3</sup>
				<u>Perfi</u>	l 1 - CAM	BISSOLO	<u>) HÁPLIC</u>	O Ta Eut	rófico léptico				
$\mathbf{A}$	0-14	5,2	9,2	0	0,85	2,04	1.365	51,18	382	318	300	0,91	2,43
Bi	14-51	5,2	3,3	0,8	0,72	0,97	838	19,89	332	281	387	1,04	2,56
			<u>Perf</u>	<u>ïl 2 - NE</u>	OSSOLO	<u>REGOLÍ</u>	TICO Psa	mítico bio	clástico-carboná	<u>tico</u>			
Ak	0-20	8,6	5,3	0	0,17	0,21	32	7,83	866	47	87	1,44	2,76
Ck1	20-50	8,7	2,9	0	0,18	0,01	50	3,14	927	29	44	1,61	2,87
				<u>Perfi</u>	1 3 - CAN	IBISSOLO	<u>) HÁPLIC</u>	O Tb Dis	trófico típico				
A	0-15	5,4	8,4	0,3	0,39	0,83	910	46,27	252	283	465	0,84	2,42
BA	15-40	4,9	2,2	1,9	0,22	0,11	1.010	24,06	331	286	382	0,89	2,44
				Per	fil 4 - VE	RTISSOL	O CROM	ADO Órti	co solódico				
Ap	0-15	6,3	17,6	0	0,77	0,21	218	13,94	222	170	608	1,46	2,63
Cvn1	15-40	6,5	22,1	0,1	2,03	0,51	107	4,64	149	113	738	1,57	2,62
				<u>Perfi</u>	15 - CAM	BISSOLO	) HÁPLIC	O Eutrofe	<u>érrico léptico</u>				
A	0-15	6,6	59,8	0	1,28	3,16	1.201	42,67	308	353	340	0,7	2,59
AB	15-45	6,2	35,8	0,3	1,06	1,32	1.631	10,13	355	229	416	0,92	2,74
				Perf	il 6 - CAN	ABISSOL(	O HÁPLIO	CO Eutrof	<u>érrico típico</u>				
Ap	0-10	6,2	18,8	0	0,49	2	1.100	47,03	370	264	366	1,01	2,7
BA	10-35	6	9	0	0,25	1,25	1.407	8,61	436	238	325	1,1	2,94
				Perfi	17 - CAM	BISSOLO	<u> HÁPLIC</u>	O Tb Eut	rófico vértico				
Ap	0-15	5,2	8,56	0,4	0,26	0,43	350	12,2	190	240	570	1,11	2,82
$\mathbf{B}\mathbf{A}$	15-40	5,3	5,87	0,5	0,29	0,17	270	10,5	250	240	510	1,26	2,78
				Pe	erfil 8 - C	AMBISSO	LO HÁPL	ICO Sódi	ico vértico				
Ap	0-11	5,8	22,8	0,1	0,45	0,72	332	18,18	257	235	508	1,2	2,86
Bi	11-43	6,3	15,8	0	0,93	0,14	306	4,96	183	93	724	1,3	3,03
				Pe	erfil 9 - Vl	ERTISSO	LO CROM	IADO Sóc	dico gleico				
Apn	0-14	6,9	12,8	0	3,83	0,31	270	21,2	250	181	569	1,08	2,66
Acn	14-32	7,9	12,5	0	7,29	0,09	212	6,42	172	71	758	1,44	2,67
	(2004)												

Fonte: Marques (2004)

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

# 4.1. Taxas de Recuperação dos elementos na amostra certificada e nos Spikes

Os teores certificados apresentados pelo NIST para a amostra SRM 2709 (San Joaquin Soil) baseiam-se em determinações de teores totais, que mediante utilização de ácido fluorídrico (HF) no processo de digestão ou adoção de método não destrutivo, como a Fluorescência de Raio-X, por exemplo, obtém valores mais elevados que os obtidos por métodos de extrações pseudo-totais. Para casos em que os teores obtidos são pseudo-totais, o NIST recomenda que a comparação seja realizada com as recuperações baseadas em teores lixiviados - *leachable concentrations* (NIST, 2003; Biondi, 2010)

No Quadro 4 são apresentados os teores de metais para a amostra SRM 2709. Os teores obtidos nesta pesquisa (Valor Determinado), fundamentados em extração pseudo-total pelo método 3051A (USEPA); teores certificados pelo NIST (Valor Certificado), baseados em extração total pelo método 3052 (USEPA); taxa de recuperação do Valor Determinado em relação ao Valor Certificado (Recuperação Certificado); taxa de recuperação com base nos teores lixiviados indicados pelo NIST (Recuperação Lixiviado – NIST); e taxa de recuperação dos teores obtidos nesta pesquisa em relação aos teores lixiviados NIST (Recuperação Lixiviado).

A amostra 2709 (San Joaquin Soil), utilizada neste trabalho para controle da qualidade das análises, apresentou boas taxas de recuperação quando comparadas aos valores lixiviados (NIST, 2003), para quase todos os elementos avaliados (Quadro 4). Apenas para Zn e Co esta taxa foi inferior a 70% da percentagem de recuperação esperada para o lixiviado, enquanto que para V a recuperação foi 24% mais alta que o esperado. As taxas de Cu, Cr e Ba foram maiores que 90% do esperado. Os elementos Ag e Mo não apresentaram teores lixiviados na amostra certificada, razão pela qual não foi possível avaliar a qualidade da análise para estes elementos.

Para as soluções *Spikes*, todas as taxas de recuperação situaram-se acima de 70% e foram satisfatórias: Co (75%), Cr (82,2%), Cu (84,7%), Mo (85%), Ni (70%), Sb (76,7%), V (85%) e Zn (72%).

Quadro 4. Recuperação média dos metais na amostra de solo certificado (2709 - San Joaquin), valores determinados, certificados e recuperados por lixiviação

Metal	Valor Determinado	Valor Certificado (NIST)	Recuperação Certificado	Recuperação Lixiviado (NIST)	Recuperação Lixiviado
	m	g kg <sup>-1</sup>		%	
Ni	58,18	$88 \pm 5$	66,11	89	74
Zn	68,08	$106 \pm 3$	64,23	94	68
Cu	29,63	$34 \pm 0.7$	85,64	92	93
Cr	78,13	$130 \pm 4$	60,10	61	98
$\mathbf{V}$	76,53	$112 \pm 5$	68,33	55	124
Sb	6,89	$7.9 \pm 0.6$	87,21		
Co	1,53	$13,4 \pm 0,7$	11,42	90	12
Ba	374,40	$968 \pm 40$	38,68	41	95

----: Valores não informados pelo NIST (2003)

#### 4.2. Teores de metais nas amostras de Solos de Fernando de Noronha

Considerando o conjunto de metais analisados, os teores mais baixos de foram observados no perfil 2 (NEOSSOLO REGOLÍTICO Psamítico bioclástico-carbonático), exceto para o Ni (Quadro 5). O solo deste perfil provém de sedimentos arenosos de origem marinha, o que justifica tais teores, e assemelha-se ao descrito por Clemente et al. (2009) na Ilha Vulcânica de Trindade (Espírito Santo). Os autores ressaltam que no solo de Trindade há uma maior contribuição de minerais máficos e que isto, provavelmente deve-se à ocorrência de atividades vulcânicas mais recentes nesta ilha quando comparadas às ocorridas em Fernando de Noronha.

De maneira geral, os teores médios (mg kg<sup>-1</sup>) de Ba (522,15), Cr (237,70), Zn (97,48), Ni (45,81) e Cu (24,01) para os horizontes superficiais dos solos da Ilha (Quadros 5 e 6) foram superiores aos verificados em solos de Minas Gerais (Caires, 2009), Pernambuco (Biondi, 2010), Mato Grosso e Rondônia (Santos, 2011). Para os horizontes subsuperficiais, observou-se que os teores médios (mg kg<sup>-1</sup>) de Ba (439,79), Cr (220,54), Zn (69,03), Ni (49,61) e Cu (22,77) foram superiores aos obtidos por Biondi (2010). Esta maior concentração de metais pesados observada nos solos de Fernando de Noronha, quando comparados aos verificados em solos do continente, confirma a hipótese de que o material de origem vulcânica do arquipélago exerce forte influência sobre a acumulação de metais nos solos.

## 4.2.1. Bário

Os teores de Ba (Quadro 5) foram variáveis entre as ordens de solo e crescentes na sequência: Cambissolos > Vertissolos > Neossolo, para os horizontes superficiais. O teor mais elevado (1.554,38 mg kg<sup>-1</sup>) foi verificado no perfil 6 (CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico típico) que é originado de ankaratrito, rocha máfica, formada por nefelinito rico em olivina. Savazi (2008) indica que o Ba provém do intemperismo de fontes naturais e ocorre em minerais como a barita ou feldspatos. Nos feldspatos verifica-se a presença de Ba como substituto do potássio (K) na estrutura do mineral. Sendo o nefelinito uma rocha rica em feldspatóide, mineral que normalmente apresenta baixa quantidade de K em sua estrutura, questiona-se a elevada concentração de Ba no perfil 6. No entanto, Deer et al. (1981) indica que além do K, o Ba pode substituir o cálcio (Ca) presente em feldspatóides. Almeida (1958), em seu estudo sobre a geologia e petrologia do arquipélago de Fernando de Noronha, revela percentagens elevadas de CaO para ankaratritos (12,31%) quando comparadas às observadas em fonolitos (1,79%). Os teores de Ba para Cambissolos (Perfis 3 e 7) derivados de fonolitos, rocha leucocrática e insaturada em sílica, o que é caracterizado pela presença de feldspatóides (Dana, 1976), foram inferiores (259,38 e 201,41 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente) ao teor observado para o perfil 6. Biondi et al. (2011a), indicam que o teor mais elevado deste elemento em solos de Pernambuco (446,03 mg kg<sup>-1</sup>) foi detectado para um Nitossolo, cujo material de origem é constituído por basalto e traquito; este última rocha caracteriza-se por conter grande quantidade de feldspato em sua composição. Marques et al. (2004) analisando solos do cerrado brasileiro, originados de basalto, observaram teor médio de 41 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto que os resultados obtidos nesta pesquisa apontam para um teor médio de aproximadamente 750 mg kg<sup>-1</sup> para Cambissolos derivados do mesmo material de origem. Considerando os resultados obtidos para os horizontes superficiais, cerca de 80% dos teores deste metal tiveram valores acima de 200 mg kg<sup>-1</sup>.

# 4.2.2. Níquel

Para o Ni verificou-se que aproximadamente 70% dos valores situaramse acima de 20 mg kg<sup>-1</sup>(Quadro 5), sendo os maiores teores observados na ordem dos Cambissolos. Dentro da referida ordem, os valores médios foram superiores para os solos originados de basalto (72,5 mg kg<sup>-1</sup>), enquanto que os mais baixos (46,2 mg kg<sup>-1</sup>) associam-se a fonolitos. Tal variação pode ser esclarecida pela diferença na composição química do magma a partir do qual a rocha se consolidou. Para os Vertissolos, o teor médio foi de aproximadamente 15 mg kg<sup>-1</sup> e está associado a tufos, brechas e aglomerados vulcânicos. O teor mais elevado de Ni (122,06 mg kg<sup>-1</sup>) indica maior abundância deste elemento nos solos do arquipélago quando comparados aos observados para solos do Paraná (87 mg kg<sup>-1</sup>) e Pernambuco (44,35 mg kg<sup>-1</sup>), originados de rochas básicas e ácidas, respectivamente. (MINEROPAR, 2005; Biondi et al., 2011b). Teores ainda mais elevados de Ni (114 a 691 mg kg<sup>-1</sup>) foram observados para 5 perfis de solos de Fernando de Noronha por Oliveira et al. (2011a). Estes maiores valores, no entanto, devem-se a diferenças metodológicas entre os dois trabalhos, uma vez que Oliveira et al. (2011a) utilizaram fluorescência dispersiva de raio-X (XRF), que corresponde a uma determinação do teor total dos elementos.

#### 4.2.3. Cobre

Os solos apresentaram ampla faixa de variação para teores de Cu (desde abaixo do limite de detecção até 55,74 mg kg<sup>-1</sup>) nos horizontes superficiais (Quadro 5). Cerca de 44% dos valores foram inferiores a 7 mg kg<sup>-1</sup>. Mesmo assim, os teores médios são três vezes superiores aos obtidos para solos continentais de Pernambuco por Biondi *et al.* (2011b). Os teores mais elevados foram observados para a ordem dos Cambissolos, perfis 1 e 5, originados de rochas basálticas, e perfil 6, proveniente de ankaratritos, para ambos os horizontes avaliados. Os teores de Cu para os dois exemplares de Vertissolos (Perfil 4 e 9) foram de 2,05 e 6,74 mg kg<sup>-1</sup> (horizontes superficiais) e 3,74 e 2,00 mg kg<sup>-1</sup> (horizontes subsuperficiais). Tais teores são bastante inferiores aos observados por Biondi *et al.* (2011b) para um Vertissolo na

região do sertão pernambucano, originado de rocha sedimentar, cujos teores foram de 26,35 e 34,73 mg kg<sup>-1</sup>, para os horizontes superficial e subsuperficial, respectivamente.

Quadro 5. Teores de Ba, Ni e Cu nos horizontes Superficial e Subsuperficial dos solos da Ilha de Fernando de Noronha

Horizonte Superficial	Ni	Cu	Ba	
Perfil	mg kg <sup>-1</sup>			
1. CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico léptico	2,55	55,74	1167,25	
2. NEOSSOLO REGOLÍTICO Psamítico bioclástico-carbonático	13,53	<ld< td=""><td>26,89</td></ld<>	26,89	
3. CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico	36,25	6,65	259,38	
4. VERTISSOLO CROMADO Órtico solódico	7,24	2,05	96,69	
5. CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico léptico	94,38	44,05	834,88	
6. CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico típico	58,75	40,64	1554,88	
7. CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico	56,09	11,64	201,41	
8. CAMBISSOLO HÁPLICO Sódico vértico	120,49	24,53	246,24	
9. VERTISSOLO CROMADO Sódico gleico	23,01	6,74	311,75	
Mediana	36,25	18,09	259,38	
Média	45,81	24,01	522,15	
Desvio Padrão	38,33	19,11	505,43	
Horizonte Subsuperficial	mg kg <sup>-1</sup>			
1. CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico léptico	<ld< td=""><td>53,69</td><td>1121,75</td></ld<>	53,69	1121,75	
2. NEOSSOLO REGOLÍTICO Psamítico bioclástico-carbonático	19,43	<ld< td=""><td>20,04</td></ld<>	20,04	
3. CAMBISSOLO HÁPLICO To Distrófico típico	32,64	2,96	257,91	
4. VERTISSOLO CROMADO Órtico solódico	4,11	3,74	72,53	
5. CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico léptico	81,89	43,1	837,94	
6. CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico típico	52,45	42,14	842,50	
7. CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico	61,38	12,41	207,80	
8. CAMBISSOLO HÁPLICO Sódico vértico	122,06	22,11	217,84	
<ul><li>8. CAMBISSOLO HÁPLICO Sódico vértico</li><li>9. VERTISSOLO CROMADO Sódico gleico</li></ul>	122,06 22,89	22,11 2,00	217,84 379,80	
9. VERTISSOLO CROMADO Sódico gleico	22,89	2,00	379,80	

# 4.2.4. Zinco

Os teores médios de Zn (Quadro 6) observados para horizontes superficiais de Cambissolos (Perfis 1, 5 e 8), originados de rochas basálticas (112,10 mg kg<sup>-1</sup>) e Vertissolos (Perfis 4 e 9) originados de fonolitos (114,50 mg kg<sup>-1</sup>) assemelham-se aos obtidos por Oliveira & Costa (2004) para solos originados de basaltos em uma topolitosseqüência do Triângulo Mineiro.

Os Cambissolos apresentaram uma reduzida faixa de variação em função dos diferentes materiais de origem (95,0 a 112,1 mg kg<sup>-1</sup>), no entanto o teor médio (103,13 mg kg<sup>-1</sup>) para esta ordem supera os valores obtidos para os solos de Minas Gerais (Caires, 2009). Para os Cambissolos, os teores são em média, 54% superiores aos observados por Biondi *et al.* (2011b), cujo valor mais elevado, considerando o mesmo material de origem, foi de aproximadamente 61 mg kg<sup>-1</sup> para o horizonte superficial.

Para a ordem dos Vertissolos, o teor médio de Zn observado foi de 114,5 mg kg<sup>-1</sup>. Este valor é aproximadamente três vezes superior ao encontrado por Biondi *et al.* (2011b) para um exemplar de solo da mesma ordem.

## 4.2.5. Cromo

Os teores naturais de Cr variaram de 29,64 a 850,38 mg kg<sup>-1</sup> (Quadro 6). Tais valores ultrapassam a faixa estabelecida por Biondi *et al.* (2011b) para Solos de Referência de Pernambuco (1,45 – 120,00 mg kg<sup>-1</sup>). O teor médio mais elevado (457,90 mg kg<sup>-1</sup>), observado para os horizontes superficiais de Cambissolos derivados de rochas basálticas (Perfis 1, 5 e 8), é aproximadamente 54% inferior ao observado por Amaral *et al.* (2006) em solos da Ilha Santa Maria – Açores. Teores mais elevados que os obtidos para os Cambissolos em questão também foram observados por Oliveira *et al.* (2011a) em 4 perfis de solos do Arquipélago de Fernando de Noronha, no entanto, é importante salientar que os resultados apresentados por tais autores provém de métodos analíticos baseados em extração total, diferentemente desta pesquisa que fundamentou-se em uma extração pseudo-total.

Quadro 6. Teores de Zn, Cr e Co nos horizontes Superficial e Subsuperficial dos solos da Ilha de Fernando de Noronha

Horizonte Superficial	Zn	Cr	Co	
Perfil		mg kg <sup>-1</sup>		
1. CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico léptico	116,51	257,12	<ld< td=""></ld<>	
2. NEOSSOLO REGOLÍTICO Psamítico bioclástico-carbonático	12,46	31,24	0,28	
3. CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico	117,58	58,03	47,05	
4. VERTISSOLO CROMADO Órtico solódico	139,95	55,03	0,98	
5. CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico léptico	118,18	266,13	<ld< td=""></ld<>	
6. CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico típico	95,00	286,13	<ld< td=""></ld<>	
7. CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico	86,99	248,80	4,19	
8. CAMBISSOLO HÁPLICO Sódico vértico	101,54	850,38	24,75	
9. VERTISSOLO CROMADO Sódico gleico	89,13	86,45	0,88	
Mediana	101,54	248,80	2,59	
Média	97,48	237,70	13,02	
Desvio Padrão	34,04	238,09	17,46	
Horizonte Subsuperficial	mg kg <sup>-1</sup>			
1. CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico léptico	88,83	227,84	<ld< td=""></ld<>	
2. NEOSSOLO REGOLÍTICO Psamítico bioclástico-carbonático	9,40	29,64	0,29	
3. CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico	61,03	71,03	89,94	
4. VERTISSOLO CROMADO Órtico solódico	52,43	44,55	<ld< td=""></ld<>	
5. CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico léptico	103,71	357,38	<ld< td=""></ld<>	
6. CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico típico	84,73	289,00	7,94	
7. CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico	77,70	209,60	16,10	
8. CAMBISSOLO HÁPLICO Sódico vértico	83,06	659,38	26,10	
	60,35	96,43	<ld< td=""></ld<>	
9. VERTISSOLO CROMADO Sódico gleico				
9. VERTISSOLO CROMADO Sódico gleico  Mediana	77,70	209,60	16,10	
	77,70 69,03	209,60 220,54	16,10 28,07	

# 4.2.6. Cobalto

Os teores de Co no horizonte superficial (Quadro 6) apresentaram uma ampla faixa de variação (desde abaixo do limite de detecção a 47,05 mg kg<sup>-1</sup>). Para a maioria dos perfis analisados, não foram verificadas variações significativas entre os teores de Co dos horizontes superficiais e subsuperficiais. Exceto para

os perfis 3 e 7, ambos originados de fonolito, cujos teores observados apresentaram um incremento de 42,89 mg kg<sup>-1</sup> e 11,91 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, nos horizontes subsuperficiais. O teor médio verificado para os horizontes superficiais (13,02 mg kg<sup>-1</sup>) é superior aos obtidos por Biondi *et al.* (2011b), para solos das três regiões fisiográficas do estado de Pernambuco, e situa-se abaixo dos verificados por Caires (2009), para solos de Minas Gerais e Santos (2011), para solos dos estados de Mato Grosso e Rondônia.

#### 4.2.7. Vanádio e Antimônio

O vanádio não é encontrado no ambiente em seu estado elementar, sempre ocorre constituindo minerais e está presente em rochas vulcânicas. Para os teores médios de V estabeleceu-se a seguinte ordem: Cambissolos > Vertissolos > Neossolo, os teores variaram de 13,6 a 242,56 mg kg<sup>-1</sup> (Quadro 7). Rolim Neto *et al.* (2009) observaram que os teores de V em uma topolitossequência de solos do Alto do Paranaíba – Minas Gerais, variavam de 74 a 472 mg dm<sup>-3</sup>, enquanto Martinez-Lladó *et al.* (2008), analisando solos da Catalônia, obtiveram uma variação de 0,55 a 5.740 mg kg<sup>-1</sup>.

Antimônio é um metalóide que forma minerais da classe dos elementos nativos. Por ser um elemento comprovadamente tóxico e seus comportamentos químico e biológico não serem conhecidos, tem despertado o interesse de muitos pesquisadores. A concentração de Sb em rochas ígneas básicas é relativamente baixa e varia de 0,2 a 1,0 mg kg<sup>-1</sup>, no entanto são verificados valores mais elevados em solos provenientes de tal material de origem, indicando efeito residual ao longo dos processos de formação dos solos (Lintschinger *et al.*, 1998; Vázquez e Anta, 2009; Okkenhaug et al, 2011).

Para o Neossolo (Perfil 2), não foi detectado este metal. A maioria dos perfis analisados apresentou baixos teores de Sb, cuja faixa de variação foi de abaixo do limite de detecção a 7,69 mg kg<sup>-1</sup>. Aproximadamente 45% dos teores observados situaram-se abaixo de 1,2 mg kg<sup>-1</sup>, sendo o teor máximo, 7,69 mg kg<sup>-1</sup>, detectado no Cambissolo (Perfil 8) originado de rochas basálticas.

Quadro 7. Teores de V e Sb nos horizontes Superficial e Subsuperficial dos solos da Ilha de Fernando de Noronha

Horizonte Superficial	V	Sb
Perfil	mg kg <sup>-1</sup>	
1. CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico léptico	70,41	6,33
2. NEOSSOLO REGOLÍTICO Psamítico bioclástico-carbonático	16,30	<ld< td=""></ld<>
3. CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico	36,89	<ld< td=""></ld<>
4. VERTISSOLO CROMADO Órtico solódico	61,43	1,03
5. CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico léptico	207,04	5,11
6. CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico típico	242,33	5,33
7. CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico	156,93	5,60
8. CAMBISSOLO HÁPLICO Sódico vértico	242,56	7,69
9. VERTISSOLO CROMADO Sódico gleico	66,24	1,13
Mediana	70,41	5,33
Média	122,24	4,60
Desvio Padrão	85,19	2,36
Horizonte Subsuperficial		
1. CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico léptico	61,93	6,10
2. NEOSSOLO REGOLÍTICO Psamítico bioclástico-carbonático	13,60	0,68
3. CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico	32,63	<ld< td=""></ld<>
4. VERTISSOLO CROMADO Órtico solódico	47,03	0,91
5. CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico léptico	207,59	5,49
6. CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférrico típico	239,54	6,03
7. CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico	143,23	3,71
8. CAMBISSOLO HÁPLICO Sódico vértico	238,14	7,66
9. VERTISSOLO CROMADO Sódico gleico	73,59	0,98
Mediana	73,59	4,60
Média	117,48	3,95
Desvio Padrão	85,77	2,60

# 4.2.8. Prata e Molibdênio

Os teores de Ag e Mo situaram-se abaixo do limite de detecção (LD) do equipamento nos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos da Ilha de Fernando de Noronha. A ocorrência destes elementos na crosta terrestre é, de

fato, pouco expressiva. Resultados compilados em Kabata – Pendias & Pendias (2001) indicam que os teores de Mo em solos variam de 0,013 a 17 mg kg <sup>1</sup> e que o teor de Ag não excede 1 mg kg <sup>-1</sup> em solos da Polônia.

#### 4.3. Valores de Referência de Qualidade

O conhecimento dos teores naturais de metais pesados, naturalmente presente nos solos, constitui a primeira etapa para o estabelecimento dos Valores de Referência de Qualidade do solo. No Brasil, alguns estados como São Paulo, Minas Gerais, Pernambuco, Mato Grosso e Rondônia já realizaram análises que visaram tal determinação, sendo capazes de estabelecer seus próprios VRQ, conforme os critérios instituídos pelo CONAMA, com a finalidade de gerenciar áreas contaminadas.

A normativa do CONAMA indica metodologias analíticas a serem seguidas para a determinação dos teores naturais de metais em solos e como os dados devem ser interpretados estatisticamente para a obtenção dos VRQ.

Dentre os procedimentos estatísticos indicados, a maioria dos pesquisadores tem adotado os Percentis 75, 90 ou 95. No entanto, suas variações podem inferir VRQ inadequados para determinadas áreas. Uma vez que a determinação dos VRQ se dá mediante a utilização dos Percentis 90 ou 95 em áreas com valores muito elevados de metais pesados, por exemplo, expõe-se a população e o ecossistema a condições impróprias para a manutenção da saúde e da sustentabilidade ambiental. Por outro lado, a utilização do Percentil 75 remete a uma maior segurança no que diz respeito à exposição de homens e animais em ambientes com concentrações elevadas de tais substâncias, dada sua reduzida permissividade. Estabelecer os VRQ para os solos do arquipélago de Fernando de Noronha (Quadro 8), a partir do Percentil 75 se mostrou a alternativa mais adequada, visto que permite a atribuição de valores mais conservadores e, portanto, mais protetivos para uma área de preservação ambiental.

Os VRQ estabelecidos para Zn, Cu e Co para os solos do arquipélago são superiores aos obtidos pelo Percentil 75 para os solos de Referência do Estado de Pernambuco – Zn (34,52 mg kg<sup>-1</sup>), Cu (10,63 mg kg<sup>-1</sup>) e Co (6,25 mg kg<sup>-1</sup>), sugerindo que a variação entre os valores ocorre em função de

diferenças geomorfológicas, pedológicas e geológicas. Contudo, os VRQ para estes elementos situaram-se abaixo do Valor de Prevenção estabelecido pelo CONAMA, indicando que os solos avaliados não representam riscos potenciais à saúde humana nem ao ecossistema local.

Quadro 8. Valores de Referência de Qualidade (mg kg<sup>-1</sup>) para solos da Ilha de Fernando de Noronha

Metal	Ni	Zn	Cu	Cr	V	Sb	Co	Ba
$\mathbf{V}\mathbf{R}\mathbf{Q}^{1}$	58,75	117,58	41,49	266,13	207,04	5,96	19,61	834,88
$\mathbf{VP}^2$	30,00	300,00	60,00	75,00	-	2,00	25,00	150,00
$VI^3$	70,00	450,00	200,00	150,00	-	5,00	35,00	300,00
$VI^4$	100,00	1.000,00	400,00	300,00	-	10,00	65,00	500,00
$VI^5$	130,00	2.000,00	600,00	400,00	1.000,00	25,00	90,00	750,00

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Valor de Referência de Qualidade; <sup>2</sup>Valor de Prevenção; <sup>3</sup>Valor de Investigação para o cenário Agrícola; <sup>4</sup>Valor de Investigação para o cenário Residencial; <sup>5</sup> Valor de Investigação para o cenário Industrial (CONAMA, 2009).

O valor de referência estabelecido para Ni foi inferior ao valor de investigação para o cenário agrícola (CONAMA, 2009) e aproximadamente 28 vezes superior ao estabelecido por Santos (2011) para solos de Mato Grosso e Rondônia. Isto demonstra a variação dos teores de metais em solos originados de diferentes materiais de origem e corrobora a necessidade de estudos regionais para o estabelecimento de valores orientadores de metais pesados em solos.

O VRQ (Quadro 8) determinado para Cr (266,13 mg kg<sup>-1</sup>) foi 7 vezes superior ao valor extraído através do percentil 75 para os Solos de Referência de Pernambuco e situou-se entre o valor de investigação para os cenários agrícola e residencial (CONAMA, 2009). O Sb apresentou valor ligeiramente superior ao valor de investigação estabelecido pelo CONAMA para o cenário agrícola. O estado de São Paulo indica um valor de investigação potencialmente restritivo para o Sb, quando comparado ao teor naturalmente encontrado nos solos do estado (CETESB, 2001).

O valor de referência de qualidade estabelecido para o Ba (834,88 mg kg<sup>-1</sup>) supera o valor de investigação para o cenário industrial (750 mg kg<sup>-1</sup>)

sugerido pelo CONAMA (Quadro 8). Numa análise individual dos dados obtidos nesta pesquisa, observa-se que apenas o Neossolo e o Vertissolo (Perfis 2 e 4, respectivamente) apresentaram teores abaixo do valor de prevenção – VP (150,00 mg kg<sup>-1</sup>), os teores obtidos para os Cambissolos (Perfis 3, 7 e 8) e para o Vertissolo (Perfil 9) situaram-se entre o valor de investigação para os cenários agrícola e industrial, enquanto que os demais perfis (1, 5 e 6) apresentaram valores que excedem o valor de investigação para o cenário industrial.

Resultados obtidos por Biondi *et al.* (2011a) revelam maior teor de Ba para o horizonte subsuperficial de um perfil de Vertissolo localizado no sertão pernambucano. Tal fato indica a influência do material de origem, pois o horizonte superficial, neste caso, era proveniente de material transportado, provavelmente, com menor abundância deste elemento em sua composição. Estes mesmos autores indicam diferentes faixas de teores permitidos deste metal, considerando os diversos cenários de exposição (Canadá– 750 mg kg<sup>-1</sup> - cenário agrícola; Holanda – 650 mg kg<sup>-1</sup> - cenário multifuncional).

A determinação dos teores naturais de metais pesados para os solos da ilha de Fernando de Noronha, mesmo sendo incipiente, não pode definir que a área em que foram observados valores elevados de Ni, Cr, Sb e Ba esteja contaminada. É mais provável que os valores estabelecidos pelo CONAMA para estes metais sejam subestimados. Biondi *et al.* (2011a), mencionam a necessidade do estabelecimento de valores de referência com base nos casos em que a legislação, erroneamente, considera anomalia e que, na verdade, deve-se a fatores inerentes à geologia do local.

## 4.4. Correlações entre teores dos metais e atributos dos solos

Valores superiores aos de prevenção foram verificados para quatro metais analisados: Ni, Cr, Sb e Ba. Foram estabelecidas estreitas correlações (p<0,01) entre os teores de dois desses elementos, Ni e Cr (r= 0,80), o que indica a ocorrência associada destes metais no ambiente (Quadro 9).

O Cr estabeleceu correlações positivas (p<0,05) com os teores de Sb (r=0,78) e (p<0,01) com teores de V (r=0,75) no horizonte superficial. Comportamento semelhante foi observado para os horizontes subsuperficiais,

cujos coeficientes de correlação foram de 0,88 e 0,85, respectivamente para Sb e V (p<0,01), indicativo da associação destes elementos no material de origem.

A baixa variação dos teores de V e Ni verificada nesta pesquisa indica a reduzida mobilidade destes elementos no perfil do solo. Foi estabelecida uma estreita correlação (p<0,01) entre eles (r= 0,85). O Ni correlacionou-se positivamente (p<0,01) com o Cr (r= 0,80) tal fato indica que estes metais possuem afinidade geoquímica entre si.

O Zn foi o único metal a estabelecer correlações positivas e significativas (p<0,05) com argila (r= 0,63) para o horizonte superficial. Tal resultado corrobora os obtidos por Marques *et al.* (2004) para solos do Cerrado brasileiro. Considerando os horizontes subsuperficiais, este metal correlacionou-se (p<0,05) com V e Ba (r= 0,71), e com Cu e Sb (p<0,01), cujos coeficientes de correlação foram de 0,86 e 0,79, respectivamente.

O teor de carbono orgânico estabeleceu estreitas correlações (p< 0,01) com os teores de Co (r= 0,88) e Ba (r= 0,80), e com Cu (p<0,05), no horizonte superficial. Devido à afinidade existente entre Cu e carbono orgânico, e à capacidade que este metal tem de formar complexos com compostos orgânicos, a correlação entre eles já era esperada. Também foi observada estreita correlação (p<0,05) entre carbono orgânico e Co (r= 0,92), para o horizonte subsuperficial.

Quadro 9. Coeficientes de correlação linear simples entre os teores de metais e destes com atributos dos solos nos horizontes Superficial e Subsuperficial dos solos da Ilha de Fernando de Noronha

Horizontes Superficiais										
	Ni	Zn	Cu	Cr	V	Sb	Со	Ba		
Zn	$0,12^{ns}$									
Cu	$0,19^{\text{ns}}$	-0,01 <sup>ns</sup>								
Cr	0,80**	$0,14^{\mathrm{ns}}$	$0,32^{\text{ns}}$							
V	0,85**	$0,22^{\mathrm{ns}}$	0,44 ns	0,75**						
Sb	0,61 <sup>ns</sup>	-0,27	0,64 ns	0,78*	0,67*					
Co	$0,40^{\mathrm{ns}}$	0,36 ns	0,25 ns	0,25 ns	$0,12^{\mathrm{ns}}$	0,85 ns				
Ba	$0,09^{\text{ ns}}$	0,25 ns	0,84**	0,15 <sup>ns</sup>	0,48 ns	0,36 ns	0,45 ns			
pН	-0,19 <sup>ns</sup>	-0,72*	-0,12 <sup>ns</sup>	-0,34	-0,29 <sup>ns</sup>	-0,65 <sup>ns</sup>	0,45 ns	-0,27 <sup>ns</sup>		
C.O.	0,04 <sup>ns</sup>	$0,46^{\mathrm{ns}}$	0,69*	0,002 ns	0,19 ns	0,35 ns	0,88*	0,80**		
Argila	0,15 <sup>ns</sup>	0,63*	-0,92**	0,15 <sup>ns</sup>	$0.17^{\mathrm{ns}}$	-0,54 <sup>ns</sup>	-0,53 <sup>ns</sup>	-0,26 <sup>ns</sup>		
			Horizo	ontes Subsuj	perficiais					
	Ni	Zn	Cu	Cr	V	Sb	Со	Ba		
Zn	0,68*									
Cu	0,57 <sup>ns</sup>	0,86**								
Cr	0,96 ns	0,65*	0,44 ns							
V	0,83**	0,71*	0,47 ns	0,85**						
Sb	0,92**	0,79**	0,76*	0,88**	0,79**					
Co	-0,10 <sup>ns</sup>	0,16 <sup>ns</sup>	-0,75 <sup>ns</sup>	-0,16 <sup>ns</sup>	-0,34 <sup>ns</sup>	0,79 <sup>ns</sup>				
Ba	0,34 ns	0,71*	0,91**	0,27 ns	0,36 <sup>ns</sup>	0,59 <sup>ns</sup>	-0,10 <sup>ns</sup>			
pН	-0,34 <sup>ns</sup>	-0,68*	-0,29 <sup>ns</sup>	-0,25 <sup>ns</sup>	-0,25 <sup>ns</sup>	-0,68*	-0,64 <sup>ns</sup>	-0,40 <sup>ns</sup>		
C.O.	-0,03 <sup>ns</sup>	0,33 <sup>ns</sup>	0,17 ns	-0,14 <sup>ns</sup>	-0,24 <sup>ns</sup>	0,48 ns	0,92*	0,43 ns		
Argila	0,17 ns	$0,33^{\text{ ns}}$	-0,62 ns	0,28 ns	0,19 ns	$0.02^{\mathrm{ns}}$	0,23 ns	-0,17 ns		

<sup>\*,\*\*</sup> e ns: significativos a 5, 1%, e não significativo respectivamente

## 5. Conclusões

- Os teores naturais de metais pesados em solos da Ilha de Fernando de Noronha variam em função da ordem de solo e do material de origem.
   No entanto, podem ser verificados valores divergentes para solos provenientes de um mesmo material de origem;
- De modo geral, os teores naturais de metais pesados observados para a Ilha foram maiores que teores normalmente observados em áreas continentais. Estes teores variaram em função da ordem de solo e do material de origem, sendo constatados no Neossolos os teores mais baixos e, nos Cambissolos, os mais altos, para a maioria dos metais analisados.
- Os VRQ obtidos para Co, Cu, V e Zn indicam que os solos avaliados apresentam teores destes metais que atendem ao critério de valor de qualidade exigido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Para os elementos Ni, Cr, Sb e Ba foram calculados teores que ultrapassam o valor de prevenção adotado pelo CONAMA

#### 6. Literatura citada

ALMEIDA, F. F. M. de. 1958. **Geologia e petrologia do arquipélago de Fernando de Noronha.** DNPM/DGM. Rio de Janeiro. 181 p. (Monografia 13).

ALMEIDA, F. F. M. de. Arquipélago de Fernando de Noronha - **Registro de monte vulcânico do Atlântico Sul.** *In:* Schobbenhaus, C.; Campos, D. A.; Queiroz, E. T.; Winge, M.; Berbert-Born, M. L. C. (*Edits.*) Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil. 1ª ed. Brasília: DNPM/CPRM - Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleobiológicos (SIGEP), 2002, v.01: 361-368. [Disponível em: http://www.unb.br/ig/sigep/sitio066/sitio066.pdf] Acessado em 15/06/2011.

ALMEIDA F. F. M. de. Ilhas oceânicas brasileiras e suas relações com a tectônica atlântica. Terra e Didática, v. 2, n. 1, p. 3-18, 2006. [Disponível em: http://www.ige.unicamp.br/terraedidatica] Acessado em 12/04/11.

AMARAL, A., CRUZ, J. V., CUNHA, R. T. & RODRIGUES, A. Baseline Levels of Metals in Volcanic Soils of the Azores (Portugal). Soil & Sediment Contamination, v. 15, p. 123–130, 2006.

BATISTELLA, M. Espécies vegetais dominantes do Arquipélago de Fernando de Noronha: grupos ecológicos e repartição espacial. Acta Botanica Brasilica. . v. 10, n. 2. p. 223-235, 1996.

BIONDI, C. M. Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco. 2010. 70f. Tese (Doutorado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; FABRICIO NETA, A. de B.; RIBEIRO, M. R. **Teores de Fe, Mn, Zn, Cu e Co em Solos de Referência de Pernambuco**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 35, p. 1057–1066, 2011a.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; FABRICIO NETA, A. de B. **Teores Naturais de Ba em Solos de Referência do Estado de Pernambuco**. Revista

Brasileira de Ciência 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. Science of the Total Environment, v. 249, p. 257-280, 2000.

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. 304f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG.

CASTRO, J. W. A. Ilhas oceânicas da Trindade e Fernando de Noronha, Brasil: Uma visão da Geologia Ambiental. Revista da Gestão Costeira Integrada, 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).

CLEMENTE, E. de P., SCHAEFER, C. E. G. R., OLIVEIRA, F. S., ALBUQUERQUE FILHO, M. R., ALVES, R. V., SÁ, M. M. F., MELO, V. de F. & CORRÊA, G. R. **Topossequência de solos na Ilha da Trindade, Atlântico Sul.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 33, p.1357-1371, 2009.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009. CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009. "Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.", Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, nº 249, de 30/12/2009. [Disponível em http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano.cfm?codlegitipo=3&ano=2009] Acessado em 12/12/10.

CORNU, S; LUCAS, Y; LEBON, E; AMBROSI, J. P; LUIZAO, F; ROUILLER, J; BONNAY, M; NEAL, C. Evidence of titanium mobility in soil profile Manaus, central Amazonia. Geoderma, v. 91.1999.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia.** 3ª Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos (LTC). 1976. v. 2, 641p.

DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas – uma introdução.** Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, Portugal. 1981. 559 p.

DOELSCH, E., KERCHOVE, V. V., MACARY, H. S. Heavy metal content in soils of Réunion (Indian Ocean). Geoderma, v. 134, p. 119–134, 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2ª ed. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos Brasileiros. Bragantia (São Paulo), Campinas, v. 61, n. 2, p. 151-159, 2002.

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, p. 699-705, 2006.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** 3<sup>a</sup> Ed. Boca Raton, CRC Press, Florida, 2001, 403p.

LINTSCHINGER, J.; MICHALKE, B.; SHULTE-HOSTED, S.; SCHRAMEL, P. Studies on Speciation of Antimony in Soil Contaminated by Industrial Activity. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, v. 72, p. 11-25. 1998.

MARQUES, F. A.; Caracterização e classificação de solos da ilha de Fernando de Noronha (PE). 2004. 101f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE.

MARQUES, J. J.; SCHULZE, D. G.; CURI, N. MERTZMAN, S. A. **Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils.** Geoderma, v. 121, p. 31–43. 2004.

MARQUES, F. A.; RIBEIRO, M. R.; BITTAR, S. M. B.; TAVARES FILHO, A. N.; LIMA, J. F. W. F. Caracterização e classificação de Neossolos da ilha de Fernando de Noronha (PE). Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 31, p. 1553-1562, 2007a.

MARQUES, F. A.; RIBEIRO, M. R.; BITTAR, S. M. B.; LIMA NETO, J. de A.; LIMA, J. F. W. F. Caracterização e classificação de Cambissolos do Arquipélago de Fernando de Noronha, Pernambuco. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 31, p. 1023-1034, 2007b.

MARTÍNEZ-LLADÓ, X., VILA, M., MARTÍ, V. ROVIRA, M., DOMÈNECH, J. A., PABLO, de, 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.

MELO, V. de, F.; CASTILHOS, R. M. V.; PINTO, L. F. S. **IV – Reserva mineral do solo.** In: Química e Mineralogia do Solo. Parte II. Sociedade Brasileira de Ciência do solo (Eds. MELO, V. de, F.; ALLEONI, L. R. F.). 658p. Viçosa, Minas Gerais. 2009.

MINEROPAR. Levantamento geoquímico multielementar do Estado do Paraná – Geoquímica do solo, Horizonte B. Relatório final de projeto. v.2. 2005. Curitiba/PR. [Disponível em: http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/relatorios\_concluidos/ 12\_2\_relatorios\_concluidos.pdf] Acessado em 31/01/2012.

NAMMOURA NETO, G. M.; FIGUEIREDO, A. M. G.; RIBEIRO, A. P.; SILVA, N. C.; TICIANELLI, R. B.; CAMARGO, S. P. **Metais em solos urbanos:** avaliação da concentração em solos adjacentes à marginal do Rio Pinheiros. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE. Rio de Janeiro. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR – ABEN. 2009.

NIST - National Institute of Standards and Technology. **Standard Reference Materials -SRM 2709, 2710 and 2711. Addendum.** Date: 18 July 2003.

OKKENHAUG, G.; ZHU, Y-G.; LUO, L.; LEI, M.; LI, X.; MULDER, J. Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area. Environmental Pollution, v. 159, p. 2427-2434. 2011).

OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M. Metais pesados em solos de uma topolitossequência do Triângulo Mineiro. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 28, p. 785-796, 2004.

OLIVEIRA, S. M. B. de; PESSENDA, L. C. R.; GOUVEIA, S. E. M.; FÁVARO, D. I. T. Heavy metal concentrations in soils from a remote oceanic island, Fernando de Noronha, Brazil. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 83, n. 4, p.1-14, 2011a.

OLIVEIRA, S. M. B. de; PESSENDA, L. C. R.; BABINSKI, M.; GIOIA, S. M. C. L.; FÁVARO, D. I. T. Solos desenvolvidos sobre diferentes rochas vulcânicas da Ilha de Fernando de Noronha: padrão de Elementos Terras Raras e composição isotópica do Chumbo. Geologia USP, Série científica, São Paulo, v. 11, n. 3, p. 97–105, 2011b.

PÉREZ-SIRVENT, C., MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, M. J., GARCÍA-LORENZO, M.L., MOLINA, J., TUDELA, M. L. Geochemical background levels of zinc, cadmium and mercury in anthropically influenced soils located in a semi-arid zone (SE, Spain). Geoderma, v. 148, p. 307-317, 2009.

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

RIBEIRO, M. R.; MARQUES, F. A.; LIMA, J. F. W. F.; JACOMINE, P. K. T.; TAVARES FILHO, A. N. & LIMA NETO, J. A. Levantamento detalhado de solos do Distrito Estadual de Fernando de Noronha-PE. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30, Recife, 2005. Anais. Recife, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. CD-ROM.

ROLIM NETO, F. C., SCHAEFER, C. E. G. R., FERNANDES FILHO, E. I. CORRÊA, M. M. COSTA, L. M. da, PARAHYBA, R. da B. V., GUERRA, S. M. S. & HECK, R. Topolitossequências de solos do Alto Paranaíba: atributos

**físicos, químicos e mineralógicos.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 33, p.:1795-1809, 2009.

SAEG - Sistema para Análises Estatísticas, Versão 9.1: Fundação Arthur Bernardes - UFV - Viçosa, 2007. (CD-ROM).

SANTOS, S. N. dos. Valores de referência de metais pesados em solos de **Mato Grosso e Rondônia.** 2011. 104f. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba/SP.

SAVAZI, E. A. Determinação da presença de Bário, Chumbo e Crômio em amostras de água subterrânea coletadas no Aqüífero Bauru. 2008. 21f. Universidade de São Paulo. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto/São Paulo.

SELINUS O. **Geologia médica**. In: SILVA, C. R.; FIGUEIREDO, B. R.; CAPITANI, E. M; CUNHA, F. G.. Geologia médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente. Rio de Janeiro. CPRM - Serviço Geológico do Brasil, p.01-05, 2006.

SOUBIÈS, F., MELFI, A. J.; DELVIGNE, J. SARDELA, I. A. MOBILIDADE DO ZIRCÔNIO NA BAUXITIZAÇÃO DE ROCHAS ALCALINAS DO MACIÇO DE POÇOS DE CALDAS, MINAS GERAIS. Revista Brasileira de Geociências v. 21, n.1, p.17-22. 1991.

STILES, C. A; MORA, C. I; DRIESE, S. G. Pedogenic processes and domain boundaries in a Vertisol climosequence: evidence from titanium and zirconium distribution and morphology. Geoderma, v. 116, p. 279–299, 2003

SZABÓ, G. A. J.; TEIXEIRA, W.; BABISKI, M. **Magma e seus produtos.** In: Teixeira, W.; Fairchild, T. R.; Toledo M. C. M.; Taioli, F. (Org.). Decifrando a Terra. 2<sup>a</sup> Ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, p. 78-107, 2009.

TASSINARI, C. C. G.; DIAS NETO, C. M. **Tectônica Global.** In: Teixeira, W.; Fairchild, T. R.; Toledo M. C. M.; Taioli, F. (Org.). Decifrando a Terra 2ª Ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, p. 78-107, 2009.

TEIXEIRA, W.; CORDANI, U. G.; MENOR, E. de A.; TEIXEIRA, M. G.; LINSKER, R. **Arquipélago de Fernando de Noronha o paraíso do vulcão**. São Paulo: Terra Virgem, 2003, 168 p.

TOLEDO, M. C. M. de; OLIVEIRA, S. M. B. de; MELFI, A. J. **Da rocha ao solo: intemperismo e pedogênese.** In: Teixeira, W.; Fairchild, T. R.; Toledo M. C. M.; Taioli, F. (Org.). Decifrando a Terra 2ª Ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, p. 78-107, 2009.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.** 1998. Revision 1 Fev 2007. 30p. [Disponível em: http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf]. Acessado em 31/03/2011.

VÁZQUEZ, F. M.; ANTA, R. C. Niveles genéricos de metales pesados y otros elementos traza em suelos de Galicia. Editora: Xunta de Galicia, 2009, 229 p.

# **ANEXO**

Mapa detalhado de Solos do Arquipélago de Fernando de Noronha

