

Valores de Referência de Qualidade para os Metais pesados Ag, Cr, Co, Cu, Sb e V em solos do Estado do Rio Grande do Norte ⁽¹⁾.

William Ramos da Silva⁽²⁾; Welka Preston⁽³⁾; Clístenes Williams Araújo do Nascimento⁽⁴⁾; Valdomiro Severino de Souza Júnior⁽⁴⁾; Hailson Alves Ferreira⁽⁵⁾; Wildson de Moraes Silva⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Parte da Tese do Doutorado da co-autora (3), apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE.

⁽²⁾ Graduando em Agronomia. Bolsista PIBIC/CNPq – Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. E-mail: williamramos_17@hotmail.com; ⁽³⁾ Doutora em Ciência do Solo, PDJ/ DEPA - Universidade Federal Rural de Pernambuco; ⁽⁴⁾ Professor DEPA - Universidade Federal Rural de Pernambuco; ⁽⁵⁾ Doutor em Fitopatologia, PNP/ DEPA - Universidade Federal Rural de Pernambuco; ⁽⁶⁾ Mestrando em Ciências do Solo, DEPA - Universidade Federal Rural de Pernambuco.

RESUMO: O estabelecimento de valores orientadores nos solos em uma determinada região é de extrema importância na proteção da qualidade dos solos. Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQs) refletem a concentração natural de uma determinada substância no solo, sem interferência antrópica. Objetivo estabelecer os VRQs para os metais Ag, Co, Cr, Cu Sb e V de acordo com as exigências do CONAMA, visando auxiliar o órgão ambiental do Estado do RN na formulação da legislação específica para o monitoramento destes elementos nos solos. Foram coletadas 416 amostras de solo no RN, digeridas pelo método 3051A e analisados os metais Ag, Sb e V em ICP/OES, e os demais Cr, Co e Cu em AAnalyst, para definição dos VRQs. Os resultados do trabalho comprovam que estudos regionalizados são essenciais para definição de VRQs, dada à diversidade pedológica do país. Os VRQs calculados para o Rio Grande do Norte foram mais restritivos que os de outros Estados do Brasil. Além das diferenças regionais nos teores geoquímicos, a decisão final sobre o estabelecimento de VRQs é dependente de questões políticas, econômicas e sociais a serem definidas pelos órgãos ambientais.

Termos de indexação: Teores naturais; Monitoramento ambiental; Elementos traço.

INTRODUÇÃO

O estabelecimento de valores orientadores 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.

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.

No entanto, diante da problemática da extensão territorial do Brasil, percebeu-se que um valor de referência de qualidade estabelecido em uma determinada região, não serviria para tal fim em outras regiões do país, 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.

Nesse contexto, o trabalho objetivou estabelecer os VRQs para os metais Ag, Co, Cr, Cu Sb e V de acordo com as exigências do CONAMA, visando auxiliar o órgão ambiental do Estado do Rio Grande do Norte (RN) na formulação da legislação específica para o monitoramento destes elementos nos solos.

MATERIAL E MÉTODOS

Local do estudo

Foram selecionados 104 locais para coleta de solo, a partir das principais classes de solos e contextos geológicos aos quais as amostras de solo pertencem. Definidos com base no mapa exploratório de reconhecimento de solos (escala 1:500.000) (Brasil, 1968) e no mapa geológico (escala 1: 500.000) (Angelim et al., 2006) do Estado do Rio Grande do Norte.

Coleta das amostras de solo

Cada local selecionado foi constituído por 4 repetições, sendo a repetição formada por 4 amostragens simples para formação de 1 composta, totalizando 16 amostragens simples por local de coleta, perfazendo um universo amostral de 416 amostras de solo em todo o Estado.

As amostras de solo foram coletadas utilizando trados em aço inoxidável, na profundidade de 0 – 20 cm, em áreas de mata nativa, e, ou em estradas secundárias, visando minimizar a influência antrópica. Os locais amostrados foram georeferenciados (GPS) e alocados conforme o mapa de distribuição dos pontos (**Figura 1**), sendo os dados plotados com auxílio de sistema de informação geográfica (SIG) ArcGis 9.3.

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

Uma subamostra de 5 cm³ foi macerada em almofariz de ágata e passada em peneira de 0,3 mm de abertura (ABNT n° 50) e posteriormente feita digestão das amostras utilizando o método 3051A (USEPA, 1998).

A determinação dos teores de prata (Ag), antimônio (Sb) e vanádio (V) foram efetuadas por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer). Os metais cobre (Cu), cobalto (Co) e cromo (Cr) foram determinados por espectrofotômetro de absorção atômica (AAAnalyst 800 Perkin Elmer) técnica de chama (ar-acetileno). O controle de qualidade das análises foi realizado utilizando a amostra de solo com valores certificados para metais - SRM 2709 San Joaquin Soil (*Baseline trace element concentrations*), certificados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2002).

Análise estatística

Os procedimentos univariados foram realizados utilizando a estatística descritiva, média, máxima e desvio padrão. O VRQ para cada metal (Ba, Cd, Ni, Pb e Zn) foi calculado com base no percentil 75 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias, mediante a construção gráfica boxplot, conforme preconizado pelo CONAMA (2009). Todos os procedimentos foram realizados utilizando o programa Statistica 7.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As taxas de recuperação do solo certificado com base no lixiviado foram satisfatórias para os metais Ag, Co, Cr e Cu (**Tabela 1**). Apenas Cr e V

mostraram valores superiores às taxas de recuperação por lixiviado.

A resolução do CONAMA n° 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 Rio Grande do Norte. De acordo com Biondi (2010), esta é a escolha mais apropriada, pelo fato da determinação dos teores naturais terem sido realizadas a partir de uma amostragem aleatória por meio de um levantamento exploratório, onde as amostras de solo foram coletadas numa grande extensão territorial (53.077,3 km²).

Pela avaliação gráfica do boxplot, percebeu-se a projeção de muitos valores anômalos (outliers e extremos outliers), principalmente para os metais Co, Cr, Cu, Sb e V (**Tabela 2**) subtendendo-se que a distribuição da concentração destes metais na camada superficial nos solos do RN foram menos homogêneos. Isto significa que existem regiões com teores muito acima da média para estes elementos, sugerindo investigações individuais mais aprofundadas a respeito da origem de tais valores. Por outro lado, pode-se inferir que as concentrações de Ag e Co, foram mais homogêneas ao longo do Estado.

Em São Paulo (CETESB, 2001) e Minas Gerais (COPAM, 2011), os VRQs foram definidos utilizando o percentil 75. Santos e Alleoni (2012), em solos de Mato Grosso e Rondônia, também obtiveram os VRQs baseando-se no quartil superior. Ao analisarmos as diferenças entre os percentis 75 e 90 (**Tabela 2**), verifica-se que se fosse adotado o percentil 90 para determinação dos VRQs do Rio Grande do Norte, estes seriam entre 28 a 42% superiores aos valores obtidos pelo 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.

Os VRQs determinados para os metais Cr e Cu (**Tabela 2**) foram inferiores a maioria dos valores relatados nas demais regiões do Brasil, São Paulo (40,0 e 35,0 mg kg⁻¹) (CETESB, 2001); Minas Gerais (75 e 49 mg kg⁻¹) (COPAM, 2011) e Mato Grosso e Rondônia (39,4 e 16,5 mg kg⁻¹) (Santos & Alleoni, 2012) respectivamente. Para os metais Sb e V, os VRQs do Rio Grande do Norte foram menores que aqueles definidos para São Paulo (<0,5 e 275,0 mg kg⁻¹) (CETESB, 2001), respectivamente, e o VRQs de Co foi inferior ao estabelecido pelos Estados de Mato Grosso e Rondônia (Santos & Alleoni, 2012).



Em contrapartida, o VRQs de Ag foi mais elevado que o obtido para Minas Gerais ($<0,45 \text{ mg kg}^{-1}$) e São Paulo ($0,25 \text{ mg kg}^{-1}$).

A variação observada nos VRQs estabelecidos nos solos do Rio Grande do Norte em relação aos determinados nas diversas regiões do Brasil reflete a diversidade dos materiais de origem, fatores e processos de formação dos solos, bem como, as características intrínsecas de cada solo e metal analisado (Tume et al., 2008; Bini et al., 2011). Em decorrência dessa ampla variação dos VRQs obtidos percebe-se a importância da exigência do CONAMA em relação a cada Estado da Federação estabelecer seus próprios valores orientadores, em função da enorme extensão territorial e diversidade geológica, geomorfológica e pedológica do país.

CONCLUSÕES

Os resultados do trabalho comprovam que estudos regionalizados são essenciais para definição de VRQs, dada à diversidade pedológica do país.

Os VRQs calculados para o Rio Grande do Norte foram mais restritivos que os de outros Estados do Brasil.

Além das diferenças regionais nos teores geoquímicos, a decisão final sobre o estabelecimento de VRQs é dependente de questões políticas, econômicas e sociais a serem definidas pelos órgãos ambientais.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pela concessão da bolsa para realização da pesquisa. A UFRPE, através do Grupo de Pesquisa em Química Ambiental do Solo.

REFERÊNCIAS

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/FAPERNA, 2006.

BINI, C.; SARTORI, G.; WAHSHA, M. & FONTANA, S. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. J. Geochem. Explor., 109: 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.

BRASIL. Ministério da Agricultura. 1968. 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).

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).

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

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa Nº 166, de 29 de junho de 2011.

GUILHERME, L.R.G., MARQUES, J.J., PIERANGELI, M.A.P., ZULIANE, D.Q., CAMPOS, M.L., MARCHI, G. Elementos traços em solos e sistemas aquáticos. Tópicos em Ciências do Solo, 4:345-390, 2005.

NIST-National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials -SRM 2709, 2710 and 2711 Addendum Issue Date: 18 January 2002.

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. R. Bras.Ci. Solo, 34:2041-2051, 2010.

SANTOS, S.N. & ALLEONI, L.R.F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. Environ. Monit. Assess., 2012.

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. J. Geochem. Explor., 2010.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998.

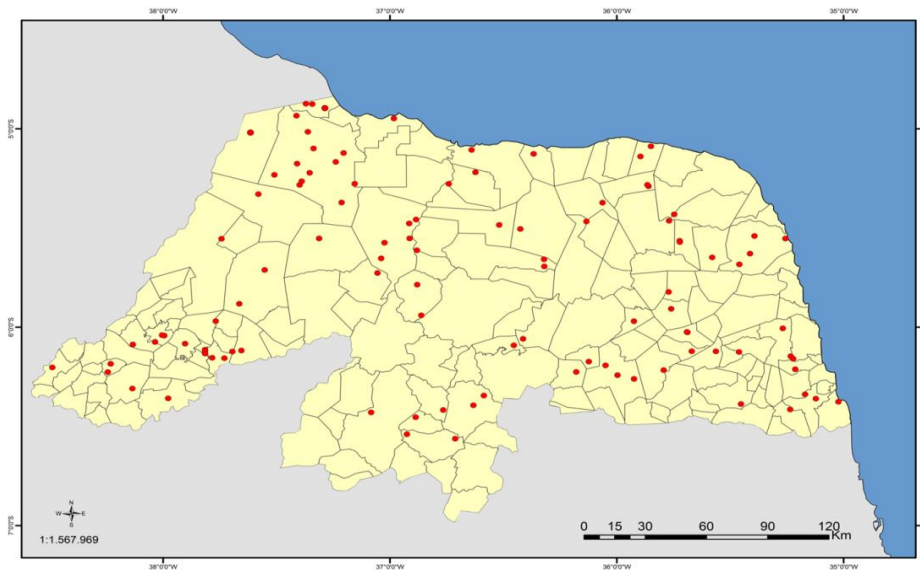


Figura 1: Distribuição dos locais de coleta de solo no Estado do Rio Grande do Norte.

Tabela 1: Recuperação dos metais pesados no solo de referência padrão 2709 – San Joaquim pelo método EPA 3051A.

Metal	Valor Determinado	Valor Certificado ¹	Recuperação (determinado) ²	Recuperação por lixiviado ³	Recuperação (determinado) base lixiviado ⁴
	-----mg kg ⁻¹ -----		-----%-----		
Ag	0,28 ± 0,04	0,41 ± 0,03	68	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
Sb	3,87 ± 1,59	7,9 ± 0,6	49	ND	ND
V	82,68 ± 0,81	112 ± 5	74	55	134

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).

Tabela 2: 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
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
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

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

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