

Valores de Referência de Qualidade para os Metais Pesados Ba, Cd, Ni, Pb e Zn 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: Os metais pesados ocorrem naturalmente nos solos, e seus teores dependem, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo foi formado, dos processos de formação, da composição e da proporção dos componentes na sua fase sólida. No entanto, os teores destes elementos podem ser alterados em virtude das atividades antrópicas. Desta forma o trabalho objetivou estabelecer valores de referência de qualidade dos metais pesados Ba, Cd, Ni, Pb e Zn para os solos do Estado do Rio Grande do Norte (RN). Foram coletadas 416 amostras de solo no RN, digeridas pelo método 3051A e analisados os metais Ba em ICP/OES, e os demais Cd, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn 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. Neste aspecto, os VRQs calculados para o Rio Grande do Norte foram mais restritivos que os de outros Estados. Estudos mais detalhados para os metais Ba, Zn e Fe são necessários, visto os elevados valores anômalos determinados.

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

INTRODUÇÃO

Os metais pesados ocorrem naturalmente nos solos, e seus teores dependem, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo foi formado, dos processos de formação, da composição e da proporção dos componentes na sua fase sólida (Fadigas et al., 2002). No entanto, os teores destes elementos podem ser alterados em virtude das atividades antrópicas.

Para o monitoramento desse fato, ou seja, de áreas suspeitas de contaminação, o conhecimento dos teores naturais de metais pesados nos solos é essencial. A determinação desses teores é de extrema importância na definição de valores orientadores, além de serem indispensáveis à

construção de uma legislação voltada ao monitoramento e intervenção legal compatível com a realidade local, de forma a se evitar intervenções inadequadas que acabem em prejuízos financeiros e sociais (Beize & Sterckeman, 2001; Horckmans et al., 2005; Biondi et al., 2011a).

Portanto, valores orientadores de referência de qualidade para solos devem refletir a concentração natural de uma determinada substância no solo e, desse modo, fornecer a base para a avaliação da qualidade do mesmo (Teng et al., 2009). Em todo o mundo, utilizam-se várias terminologias para essa definição, estabelecendo, geralmente, faixas de valores indicativos dos diferentes níveis de contaminação do metal nos solos. A legislação brasileira estabelece três valores orientadores distintos: Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQs), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) (CONAMA, 2009). Esses valores são baseados na análise de solos sob condição natural (sem nenhuma ou mínima interferência antrópica) e em análise de risco (Biondi et al., 2011b).

Diante da extensão territorial do Brasil e sua diversidade geológica e pedológica, 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, estabeleceu diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias tóxicas em decorrência de atividades antrópicas e determinou que cada Estado da Federação estabeleça seus próprios VRQs, em virtude das suas peculiaridades regionais.

Desta forma o trabalho objetivou estabelecer valores de referência de qualidade dos metais pesados Ba, Cd, Ni, Pb e Zn para os solos do Estado do Rio Grande do Norte.

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 bário (Ba) foi efetuada por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer). Os metais cádmio (Cd), níquel (Ni), chumbo (Pb), zinco (Zn), ferro (Fe) e manganês (Mn), foram determinados por espectrofotômetro de absorção atômica (AAAnalyst 800 Perkin Elmer) técnica de chama (ar-acetileno). Ferro e Mn, apesar de não fazerem parte da lista de elementos exigidos para solo, foram estudados por sua importante correlação com os demais metais. 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 todos os metais analisados. Estes resultados atestam a qualidade do método utilizado na abertura das amostras e na dosagem dos metais pesados nos solos (**Tabela 1**).

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. 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 Ba, Zn e Fe (**Tabela 2**), subtendendo-se que a distribuição da concentração destes metais na camada superficial nos solos do RN foi menos homogênea. 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 os valores de Cd, Ni, Pb e Mn foram mais homogêneos ao longo do Estado.

Em São Paulo (CETESB, 2001) e Minas Gerais (COPAM, 2011), os VRQs foram definidos utilizando o percentil 75. Santos & Alleoni (2012), em solos de Mato Grosso e Rondônia, também obtiveram os VRQs baseando-se no quartil superior.

O VRQ estabelecido para o Ni (19,84 mg kg⁻¹) (**Tabela1**) foi superior aos estabelecidos para os estados de São Paulo, 13,0 mg kg⁻¹ (CETESB, 2001), Espírito Santo, 6,6 mg kg⁻¹ (Paye et al., 2010), Mato Grosso e Rondônia, 1,3 mg kg⁻¹ (Santos & Alleoni, 2012) e muito semelhante ao adotado para Minas Gerais, 21,5 mg kg⁻¹ (COPAM, 2011).

Com relação aos elementos Pb e Cd, que de acordo com a lista dos elementos potencialmente mais perigosos (ATSDR, 2011) da Agência de Proteção Ambiental Americana estão em 2ª e 7ª colocação, respectivamente, os VRQs foram



inferiores aqueles das outras regiões do país citadas anteriormente.

O VRQ determinado para o Zn foi inferior a maioria dos valores relatados nas demais regiões do Brasil, São Paulo ($60,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (CETESB, 2001); Espírito Santo ($29,87 \text{ mg kg}^{-1}$) (Paye et al., 2010); Minas Gerais ($46,5 \text{ mg kg}^{-1}$) (COPAM, 2011) e Mato Grosso e Rondônia ($6,8 \text{ mg kg}^{-1}$) (Santos & Alleoni, 2012). Para o Ba ($58,91 \text{ mg kg}^{-1}$) (**Tabela 2**), o VRQ do Rio Grande do Norte foi menor que o definido para São Paulo ($75,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (CETESB, 2001).

CONCLUSÕES

Os resultados do trabalho comprovam que estudos regionalizados são essenciais para definição de VRQs, dada à diversidade pedológica do país. Neste aspecto, os VRQs calculados para o Rio Grande do Norte foram mais restritivos que os de outros Estados.

Estudos mais detalhados para os metais Ba, Zn e Fe são necessários, visto os elevados valores anômalos determinados.

AGRADECIMENTOS

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

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/FAPERN, 2006.

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

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

BIONDI, C. M. Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco. 2010, 67f. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciências do Solo) Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife.

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

BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C.W.A.; FABRICIO NETA, A.B. Teores Naturais de Bário em Solos de Referência do Estado de Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v. 35, p. 1819-1826, 2011b.

BRASIL. Ministério da Agricultura. 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.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; ALESSANDRA ALEXANDRE FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. *Bragantia*, v.61 n.2 Campinas, 2002.

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

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.

TENG, Y.; NI, S.; WANG, J. & NI, L. Geochemical baseline of trace elements in the sediment in Dexing area, South China. *Environ. Geol*, 57: 1649–1660, 2009.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3051a.pdf>> Acesso em: 27 de janeiro de 2013.

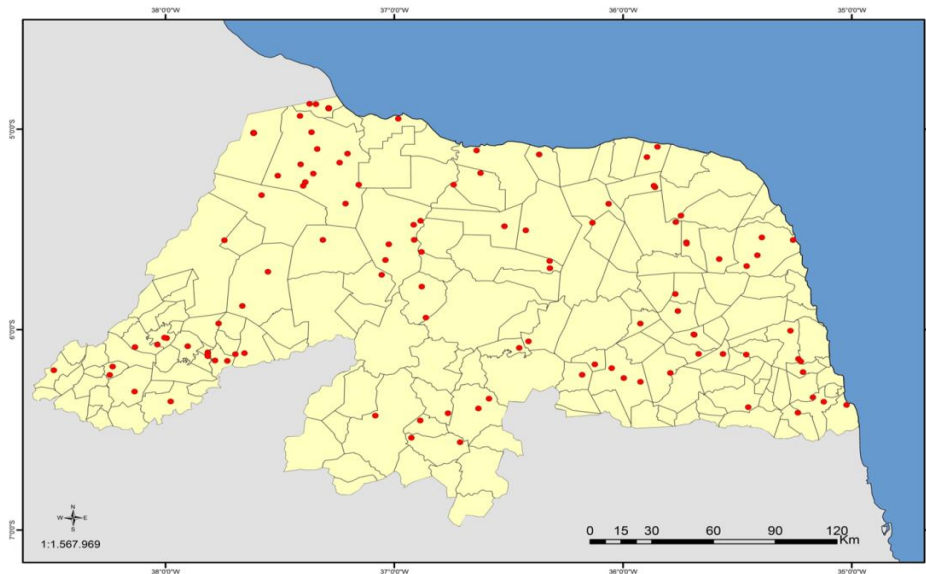


Figura 1: Distribuição dos locais de coleta de solo no Estado do Rio Grande do Norte.

Tabela 1: Recuperação dos metais pesados no solo de referência padrão 2709 – San Joaquim pelo método EPA 3051A (Biondi et al., 2011a)

Metal	Valor Determinado	Valor Certificado ¹	Recuperação (determinado) ²	Recuperação por lixiviado ³	Recuperação (determinado) base lixiviado ⁴
	-----mg kg ⁻¹ -----		-----%-----		
Ba	400,63 ± 30,58	968 ± 40	41	41	100
Cd	0,30 ± 0,01	0,38 ± 0,01	79	ND	ND
Fe	27997,00 ± 660,44	35000 ± 1100	80	86	93
Mn	501,85 ± 8,34	538 ± 17	93	87	107
Ni	74,18 ± 9,65	88 ± 5	84	89	95
Pb	14,05 ± 0,99	18,9 ± 0,5	74	69	108
Zn	100,05 ± 8,91	106 ± 3	94	94	100

¹ NIST: National Institute of Standards and Technology.

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

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

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

ND = Valores não determinados pelo NIST (2002).

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)				
Ba (mg kg ⁻¹)	400	16	58,91	114,06	43,99	32,43	254,50	49,22
Cd (mg kg ⁻¹)	415	1	0,10	0,13	0,07	0,08	0,20	0,04
Ni (mg kg ⁻¹)	408	8	19,84	32,90	14,01	10,36	50,18	12,39
Pb (mg kg ⁻¹)	409	7	16,18	25,55	10,99	8,80	36,00	9,25
Zn (mg kg ⁻¹)	394	22	23,85	42,44	17,98	12,31	53,80	13,68
Fe (g kg ⁻¹)	372	44	73,53	99,28	49,52	40,67	182,04	38,82
Mn (g kg ⁻¹)	408	8	0,49	0,75	0,30	0,21	1,13	0,29

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

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