

## Teores naturais de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul<sup>(1)</sup>.

**Daiana Althaus<sup>(2)</sup>; Kelly Justin da Silva<sup>(3)</sup>; Regina Felisberto<sup>(4)</sup>; Marino José Tedesco<sup>(5)</sup>; Carlos Alberto Bissani<sup>(5)</sup>; Clesio Gianello<sup>(5)</sup>**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), da Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).

<sup>(2)</sup> Doutoranda em Ciência do Solo; UFRGS; Porto Alegre, RS; daiana\_althaus@yahoo.com.br; <sup>(3)</sup> Doutoranda; Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); <sup>(4)</sup> Professora; Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS); <sup>(5)</sup> Professor; UFRGS.

**RESUMO:** Regiões com distintas características edafoclimáticas podem apresentar diferentes teores naturais de metais pesados nos solos. A determinação dos mesmos em amostras coletadas em áreas sem prévia ação antrópica (campos nativos ou matas) pode ser utilizada para estabelecer Valores de Referência de Qualidade (VRQs), a serem utilizados na identificação e gerenciamento de áreas contaminadas. Foram, neste estudo, selecionadas 254 amostras de solo do Banco de Solos do Departamento de Solos da Universidade do Rio Grande do Sul (UFRGS), determinando-se os teores “totais” dos metais Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Co, V e Hg. Os valores obtidos foram agrupados conforme o material de origem, das diferentes formações geológicas, a saber: 1) sobre basalto; 2) sobre granito, xisto e andesito, do Escudo Sul-rio-grandense; 3) sobre siltito e argilito, da Depressão Periférica; 4) sobre arenitos; e, 5) sobre sedimentos (marinhos ou lacustres). Foram calculados os percentis 75 e 90, após a eliminação de alguns valores “anômalos” (2,5% das amostras). Os solos formados sobre basalto apresentaram VRQs, no percentil 90, para Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Co e V maiores do que os determinados nos solos dos outros grupos, que não diferiram entre si. O VRQ para Hg não apresentou variação entre solos.

**Termos de indexação:** material de origem; Resolução nº 420/2009 do Conama; Valores de Referência de Qualidade (VRQs).

### INTRODUÇÃO

A formação dos solos é influenciada pelo material de origem (geologia), clima, relevo, biota e tempo, e pela interação entre estes. O Estado do Rio Grande do Sul (RS) pode ser dividido nas seguintes províncias geomorfológicas (Streck et al., 2008): Escudo Sul-rio-grandense (situada na metade sul do RS), constituída por granitos, gnaisses, xistos, arenitos, quartzitos e andesitos; Depressão Periférica ou Central (situada numa faixa que separa o Escudo do Planalto), constituída por arenitos, siltitos, argilitos e folhelhos; Planalto (na

metade norte e no sudoeste do RS), constituída por basaltos, riolitos-dacito e com intrusão de arenitos; e, Planície Costeira (no litoral do RS e na área entre o Escudo e a Lagoa dos Patos), constituída por sedimentos arenosos e argilosos.

Os metais pesados (elementos que apresentam densidade maior do que 5 g cm<sup>-3</sup>) no solo provêm do material de origem, podendo as rochas apresentar teores muito diferentes dos mesmos. As principais formas de ocorrência dos metais pesados nos solos são: solúveis, trocáveis, quimiossorvidos, ligados a materiais orgânicos insolúveis e em precipitados (Alloway, 1995).

Os teores naturais dos metais em solos de uma região edafoclimática podem ser utilizados como Valores de Referência de Qualidade (VRQs) do solo. A contaminação por metais pesados ocorre quando há o aumento de suas concentrações em relação às concentrações naturais (Alloway, 1995).

Com a finalidade de regular a utilização do solo como receptor de resíduos contendo metais pesados o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), pela Resolução nº 420/2009 (Conama, 2009), indicou limites julgados seguros para aplicação no solo de vários agentes poluentes (minerais ou orgânicos). Esses limites, referidos na Resolução, são o Valor de Prevenção (VP) e o Valor de Investigação (VI). Aos Estados (ou regiões do País) foi atribuída a tarefa de determinar os teores naturais de metais potencialmente tóxicos no ambiente (VRQs), até o ano de 2013.

Os objetivos deste trabalho foram determinar e analisar estatisticamente os teores naturais de alguns metais pesados (Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Co, V e Hg) nos solos do Estado do Rio Grande do Sul, conforme o material geológico de formação dos mesmos, e estabelecer os VRQs para os percentis 75 e 90.

### MATERIAL E MÉTODOS

No início da década de 1980 foi iniciada, no Departamento de Solos da Universidade do Rio Grande do Sul (UFRGS), uma atividade de coleta seletiva de amostras de solos do Estado do Rio



Grande do Sul visando à caracterização da fertilidade nas diferentes regiões fisiográficas, constituindo-se então um banco de aproximadamente 1.000 amostras de solos, das 74 unidades de mapeamento do Estado, descritas por Lemos et al. (1973).

Participaram deste trabalho professores de Fertilidade/Química e de Levantamento/Classificação, para a identificação dos solos (Unidade de Mapeamento, material geológico, topografia, vegetação, localização geográfica, situação na paisagem, data e equipe de coleta, profundidade (em geral de 00 a 20 cm) e outras informações pertinentes). Estas amostras foram secas ao ar, destorroadas e estocadas em vasos fechados de polietileno, em depósito adequado. Uma fração foi moída (passando em peneira de 2,0 mm de diâmetro de orifícios) e analisada para caracterização da fertilidade. Os resultados obtidos foram apresentados em relatório de projeto por Volkweiss et al. (1984). Foram determinados: pH em água; índice SMP; P e K disponíveis (Mehlich 1); Na, Ca, Mg e Mn trocáveis - ( $\text{KCl } 1 \text{ m L}^{-1}$ ); S, B, Cu e Zn extraíveis; C orgânico; e, granulometria, conforme a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995).

Aproximadamente uma quarta parte destas amostras foram coletadas em áreas sem prévias atividades antrópicas aparentes (campos nativos ou matas). Estas foram utilizadas no presente estudo para a caracterização dos teores naturais de metais pesados, sendo 108 em solos formados sobre o basalto (grupo 1), 32 em solos sobre o Escudo Sul-rio-grandense (grupo 2), 39 em solos da Depressão Periférica (grupo 3), 51 em solos sobre arenitos (grupo 4) e 24 em solos da Planície Costeira (grupo 5). Este conjunto de amostras, atendendo às orientações da Resolução nº 420/2009 (Conama, 2009), constituiu a base amostral para a interpretação estatística dos Valores de Referência de Qualidade (VRQs).

Um estudo preliminar com a determinação de alguns metais em 74 amostras destes solos foi conduzido por Quadro et al. (2005). A seguir, todas as amostras foram extraídas com  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ , conforme o método 3050, indicado pela *United States Environmental Protection Agency* (US-EPA) (US-EPA, 1996), determinando-se nos extratos os metais Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Co e V, por Espectroscopia de Emissão Atômica em Plasma Induzido (ICP-AES).

O Hg foi extraído em 146 amostras por uma mistura de  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$  a 110 °C em autoclave (adaptado do método 7471 da US-EPA) (US-EPA, 2007) e determinado por absorção atômica do vapor a frio, conforme descrito por Felisberto (2009).

Os valores obtidos foram estudados pela análise de variância, utilizando-se o Teste de Tukey (95% de probabilidade), por meio do software Assistat, versão 7.6 beta, 2013.

Para o cálculo dos percentis 75 e 90, de acordo com a orientação da Resolução nº 420/2009 (Conama, 2009), foram eliminados alguns valores considerados "anômalos" em aproximadamente 2,5% das amostras. Por isso foi utilizado o critério de excluir valores maiores ou menores que a média mais ou menos duas vezes o valor de desvio padrão, respectivamente. Para os cálculos dos percentis foi utilizado o programa computacional Microsoft Excel 2010.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os Valores de Referência de Qualidade (VRQs) calculados pelo percentil 90 são dados na **tabela 1**, para os teores naturais de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul, nos cinco grupos geomorfológicos.

A análise estatística (Teste de Tukey a 95% de probabilidade), considerando-se os teores dos metais determinados nas amostras dos solos de cada grupo, não indicou diferenças significativas entre os grupos 2 a 5, para todos os metais. O grupo 1 (solos sobre basalto) apresentou valores maiores, à exceção do Hg. A variabilidade dos teores deste metal foi maior, não havendo diferença estatística entre qualquer grupo de solos.

Os valores do percentil 90, calculado para solos sobre basalto e sobre outros materiais de origem (média) foram, respectivamente (em  $\text{mg kg}^{-1}$ ): 120 e 31 para Zn; 203 e 18 para Cu; 94 e 28 para Cr; 47 e 10 para Ni; 36 e 20 para Pb; 0,59 e 0,39 para Cd; 75 e 14 para Co; e, 567 e 89 para V. O percentil 90 para Hg foi de  $54 \mu\text{g kg}^{-1}$  (valor médio para todos os grupos de solos).

Devido à variabilidade natural dos solos, é recomendado manter uma "área em branco" nos projetos de descarte de resíduos no solo.

## CONCLUSÕES

Solos formados sobre basalto (grupo 1) apresentam Valores de Referência de Qualidade (VRQs), no percentil 90, maiores do que dos outros grupos de solos, para os metais Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Co e V.

Os VRQs para os metais determinados nos solos dos grupos 2 a 5 foram semelhantes.

O VRQ para Hg foi semelhante entre todos os grupos de solos.



## AGRADECIMENTOS

Aos professores Sergio J. Volkweiss<sup>†</sup>, Egon Klamt, Paulo Schneider e Nestor Kämpf e aos técnicos da Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural (Emater) e de cooperativas no Estado do Rio Grande do Sul.

Solos)). Volume 2 - Sub-projeto 1, Anexo 2. p. A/2/1 - A2/60. 1984.

## REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 2.ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364p.

Conama. Resolução nº 420/2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em 02 abr. 2013.

FELISBERTO, R. Teor de mercúrio em solos do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. 86p. (Dissertação de Mestrado).

LEMONS, R.C.; AZOLIM, M.A.D.; ABRÃO, P.U.R. et al. 1973. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul. Ministério da Agricultura, Recife (Boletim Técnico, 30).

QUADRO, M.S.; TEDESCO, M.J.; BISSANI, C.A. et al. Teores naturais de cobre, chumbo, cromo, zinco e vanádio em solos do Rio Grande do Sul sobre diferentes materiais de origem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA – CONBEA, 34., Gramado, 2005. Anais.

STRECK, E.V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R.S.D. et al. Solos do Rio Grande do Sul. 2.ed. Porto Alegre: UFRGS/EMATER, 2008. 222p.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A. et al. Análises de solo, plantas e outros materiais. (2.ed.). Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5).

US-EPA (United States Environmental Protection Agency). Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. Method SW-846-3050b, Revision 2, December 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em 02 abr. 2013.

US-EPA (United States Environmental Protection Agency). Mercury in solid or semisolid waste (Manual cold-vapor technique). Method 7471b, Revision 2, February 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7471b.pdf>>. Acesso em 02 abr. 2013.

VOLKWEISS, S.J.; TEDESCO, M.J.; BOHNEN, H. et al. Levantamento dos teores de nutrientes das plantas em solos do Rio Grande do Sul (Relato Preliminar). Relatório final 1981-1983. In: Projeto: Fontes de nutrientes para o aumento da produtividade agrícola (FINEP/UFRGS (Dep.



**Tabela 1** - Valores de Referência de Qualidade (VRQs), no percentil 90, por grupo de solos, dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul<sup>1</sup>

Metal	Grupo de solos <sup>2</sup>				
	1	2	3	4	5
Zn	120	31	31	29	33
Cu	203	9	13	11	37
Cr	94	40	25	21	27
Ni	47	12	10	7	11
Pb	36	18	19	16	27
Cd	0,59	0,40	0,38	0,42	0,36
Co	75	13	8	7	29
V	567	48	56	76	177
Hg	73	34	43	15	105

<sup>1</sup> Unidades: Hg em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; outros em  $\text{mg kg}^{-1}$ ;

<sup>2</sup> Formados sobre: 1) basalto; 2) granito, xisto e andesito; 3) siltito e argilito; 4) arenitos; e, 5) sedimentos.