

Avaliação de Diferentes Métodos de Extração de Metais Pesados em Solos Contaminados Provenientes de Atividades de Galvanoplastia



**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Solos
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

Documentos 195

Avaliação de Diferentes Métodos de Extração de Metais Pesados em Solos Contaminados Provenientes de Atividades de Galvanoplastia

Sílvio Roberto de Lucena Tavares
Shirlei Aparecida de Oliveira

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Solos

Rua Jardim Botânico, 1024. Jardim Botânico.

CEP: 22460-000 - Rio de Janeiro, RJ

Fone: + 55 (21) 2179-4500

Fax: + 55 (21) 2179-5291

<https://www.embrapa.br>

<https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>

Comitê de Publicações da Embrapa Solos

Presidente: *José Carlos Polidoro*

Secretário-Executivo: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Membros: *Ademar Barros da Silva, Adriana Vieira de C. de Moraes, Alba Leonor da Silva Martins, Enyomara Lourenço Silva, Evaldo de Paiva Lima, Joyce Maria Guimarães Monteiro, Luciana Sampaio de Araujo, Maria Regina Laforet, Maurício Rizzato Coelho, Moema de Almeida Batista, Wenceslau Geraldes Teixeira.*

Supervisão editorial: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Revisão de texto: *André Luiz da Silva Lopes*

Normalização bibliográfica: *Luciana Sampaio de Araujo*

Editoração eletrônica: *Moema de Almeida Batista*

Foto da capa: *Silvio Roberto de Lucena Tavares*

1ª edição

On-line (2017)

Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Solos

Tavares, Silvio Roberto de Lucena.

Avaliação de diferentes métodos de extração de metais pesados em solos contaminados provenientes de atividades de galvanoplastia / Silvio Roberto de Lucena Tavares, Shirlei Aparecida de Oliveira. – Dados eletrônicos. – Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2017.

38 p. : il. color. – (Documentos / Embrapa Solos, ISSN 1517-2627 ; 195).

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: <<https://www.embrapa.br/solos/publicacoes>>.

Título da página da Web (acesso em 30 nov. 2017).

1. Análise do solo. 2. Metal pesado. 3. Extração. 4. Método. I. Embrapa Solos. II. Título. III. Série.

CDD 634.4

© Embrapa 2017

Autores

Sílvio Roberto de Lucena Tavares

Engenheiro-agrônomo, doutor em Engenharia Civil/Geotecnia, pesquisador da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.

Shirlei Aparecida de Oliveira

Geógrafa, doutoranda em Engenharia Civil/Geotecnia da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

Apresentação

Um dos principais problemas enfrentados pelos técnicos que elaboram projetos de recuperação de áreas contaminadas por metais pesados é a determinação confiável dos teores totais e disponíveis desses metais. Neste trabalho, foram avaliados diferentes métodos de extração de metais pesados em um solo contaminado por uma indústria de galvanoplastia, localizada no Estado do Rio de Janeiro, utilizando 6 diferentes extratores químicos (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3052-Modificado, DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3). Na comparação entre os métodos de análises de amostras de solos para a determinação dos teores totais e biodisponíveis, este trabalho indica que, para a maioria das análises de metais pesados de interesse ambiental, pode-se dar preferência aos métodos EPA-3051 para os valores pseudo-totais (apesar de o método da água régia ter apresentado maiores médias de recuperação de metais), e Mehlich-3 (valores de biodisponibilidade), por apresentarem resultados maiores e mais recuperados destes contaminantes e, conseqüentemente, mais conservadores, atitude esta sempre utilizada nas agências ambientais reguladoras. A escolha do método 3051 em detrimento da abertura em água régia se dá em virtude dos valores encontrados por ambas as metodologias muito próximos e, logicamente a escolha do desempate parte da premissa da metodologia mais aceita no mundo

Daniel Vidal Pérez

Chefe-geral da Embrapa Solos

Sumário

Introdução	9
Material e Métodos	11
Resultados e Discussão	15
Conclusões	34
Referências	35

Avaliação de Diferentes Métodos de Extração de Metais Pesados em Solos Contaminados Provenientes de Atividades de Galvanoplastia

Sílvio Roberto de Lucena Tavares

Shirlei Aparecida de Oliveira

Introdução

Os metais pesados têm formas de comportamento ambiental e toxicológico extremamente diferenciado quando presentes em diferentes formas químicas. Essa característica particular é atribuída à estrutura atômica desses elementos, que são caracterizados por apresentarem orbitais d livres, reagindo com aceptores de elétrons.

Em estudos ambientais, além da quantificação total das concentrações de metais pesados de interesse de contaminação, é muito importante a análise das formas de ligação que estes metais estão na matriz do solo. A análise dessas formas de ligação fornece muita informação sobre a mobilidade do metal pesado e sobre sua disponibilidade ou toxidez. Entretanto, determinar as formas de ligação do metal pesado ao solo é praticamente impossível. Várias técnicas são utilizadas para fracionar os metais ligados aos solos e sedimentos e uma dessas técnicas consiste na extração simples, em que são utilizados um ou mais extratores químicos seletivos (em apenas uma extração) para diagnosticar a deficiência ou toxidez de um metal-traço. Alguns desses procedimentos quantificam espécies ou fases funcionalmente definidas como "disponíveis às plantas". Embora muitos desses métodos de extração simples sejam bem estabelecidos, eles têm limitações, pois tendem a ser específicos a um determinado elemento, sendo relevante somente

para uma cultura, planta específica ou um tipo de solo. Há também pequenas, mas significativas, variações metodológicas na aplicação de procedimentos nominalmente idênticos por laboratórios em diferentes países (ABREU et al., 2002; AMARAL-SOBRINHO et al., 2009).

De maneira geral, os extratores que quantificam os metais disponíveis são divididos em seis categorias: água ou extrato de saturação; soluções salinas; soluções ácidas; soluções complexantes; oxidantes/reductoras e os combinados, este último como sendo uma combinação de dois ou mais reagentes representantes das categorias anteriores. A quantidade de metais extraída do solo por essas soluções irá depender da concentração dos componentes da solução extratora, do tempo de extração, da relação solo-solução, da temperatura de extração, do tempo e do tipo de agitação, entre outros. Variações nas condições de extração levam a diferenças nas quantidades extraídas de metais pesados por um método específico (ABREU et al., 2002).

Na presente pesquisa, foram avaliados diferentes métodos de extração de metais pesados em um solo contaminado por uma indústria de galvanoplastia, localizada no estado do Rio de Janeiro, com o objetivo de analisar qual é a metodologia que reflete melhor a presença desses metais contaminantes. Por se tratar de um solo tropical e acima de tudo com características de tiomorfismo, torna-se necessário analisar quais metodologias são mais promissoras para extrair e analisar em solução os metais de interesse ambiental e compará-los com as metodologias mundialmente aceitas. Essa determinação laboratorial e o entendimento da dinâmica desses metais neste solo subsidiaram o desenho de projetos de Recuperação de Áreas Degradadas (RAD) utilizando técnicas de remediação para esta área contaminada. Entre essas técnicas, projetou-se o uso da fitorremediação que utiliza plantas para descontaminação do solo, técnica que necessita da quantificação e qualificação (disponibilidade ou não) desses metais no solo.

Essa investigação teve por objetivo avaliar diferentes métodos de análises de metais pesados em um solo contaminado por duas diferentes fontes de metais, com o intuito de escolher os métodos mais adequados a serem utilizados nos laboratórios de solos e de geotecnia

ambiental para o sítio contaminado. A comparação se faz necessária, uma vez que, muitos trabalhos são publicados utilizando misturas ácidas diferentes na digestão das amostras dos solos e, portanto, inconvenientes de serem comparados. No caso dos métodos serem similares, a opção por um deles se far-se-á em função das técnicas disponíveis, interferências e limites de detecção desejados.

Material e Métodos

Baseado no mapeamento (realizado pela empresa de consultoria) das isolinhas de concentrações dos metais pesados de interesse na investigação ambiental do solo, foram coletadas amostras compostas dos perfis (0 a 130 cm) representativos dos 5 maiores hot spots da área em questão.

Essas amostras de solo foram secas em estufa de circulação forçada a 40°C e passadas em peneiras de náilon (malha de 2 mm), e depois foram retiradas sub-amostras compostas de todos os 5 pontos que foram submetidas à caracterização física e química para fins de fertilidade e manejo do solo. Com o intuito de avaliar o teor pseudo-total e biodisponíveis dos metais pesados presentes nesses solos, essas amostras foram analisadas por 6 diferentes extratores químicos (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051-Modificado, DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3), com três repetições, totalizando 90 parcelas a serem analisadas estatisticamente.

Análises Realizadas no Solo

Seguindo a metodologia preconizada no Manual de Métodos de Análise de Solo da Embrapa Solos (CLAESSEN, 1997), foram realizadas as seguintes análises químicas e físicas conforme os métodos descritos a seguir:

Análises Químicas

- pH em água e KCl 1 N, com relação solo:solução de 1:2,5.
- Acidez potencial ($H^+ + Al^{3+}$): extração do $H^+ + Al^{3+}$ pelo acetato de cálcio ($CaOAc$ 0,5 mol L⁻¹) a pH 7.

- Al^{3+} trocável: extração em solução de KCl 1N e titulação com NaOH 0,05 mol L⁻¹, em presença de azul de bromotimol.
- Cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+): extração dos elementos com Mehlich-1 e leitura no ICPOES (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e fotômetro de chama (K^+ e Na^+). A partir dos resultados obtidos, calcularam-se:
 - a) Soma de bases (Valor S) = $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+$.
 - b) CTC efetiva (CTC_e) = S + Al.
 - c) CTC total (CTC_t) = S + H⁺ + Al³⁺.
 - d) Saturação por base s (V%) = $(\text{SB}/\text{CTC total}) \times 100$.
 - e) Saturação por alumínio (Al%) = $(\text{Al}^{3+} \times 100)/\text{CTC efetiva}$.
- Carbono orgânico (C): oxidação da matéria orgânica com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso dicromato com sulfato ferroso amoniacal.
- Fósforo (P): extração dos teores biodisponíveis de P por Mehlich-1 e quantificação por colorimetria.
- Nitrogênio (N): metodologia de arraste a vapor.
- Condutividade elétrica (CE): relação solo:solução (1:1,5) e quantificação realizada por condutivímetro.

Análises Físicas

- Frações da amostra total = quantificar as frações terra fina, cascalho e calhaus presentes na amostra original, através de peneiramento e pesagem de cada uma dessas frações.
- Composição granulométrica da terra fina = dispersão com NaOH/ calgon e quantificação da areia grossa, areia fina, silte e argila.
- Argila dispersa = grau de dispersão da argila em água.
- Grau de floculação da argila = relação entre argila naturalmente dispersa em água e a argila total obtida após a dispersão.
- Relação silte/argila (%) = cálculo da relação entre o teor de silte e de argila.

- Densidade Aparente = método do anel volumétrico.
- Densidade de partículas = determinação do volume de álcool necessário para completar a capacidade de um balão volumétrico, contendo solo seco.
- Porosidade = determinar o volume de poros totais ocupados por água e/ou ar.

Extração dos Metais Pesados

Na extração dos metais pesados, usaram-se os métodos Mehlich-1, Mehlich-3 DTPA para a determinação dos teores biodisponíveis e os métodos Água Régia, EPA 3051 (ESTADOS UNIDOS, 2007) e EPA 3051-Modificado (ESTADOS UNIDOS, 2007). Foi utilizada a digestão fechada em forno de micro-ondas da marca Anton Paar, modelo Multiwave 3000 pertencente ao LASP da Embrapa Solos, para as metodologias Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051-Modificado, de acordo com as potências, pressões, temperaturas e tempo requeridos em cada metodologia. Para os métodos EPA 3051 e EPA 3051-Modificado a programação das etapas de aquecimento utilizadas foram as seguintes: Potência: 1400 w; Pressão: 0,5 bar.s⁻¹; Temperatura na rampa: 175°C em 5'30"; Tempo de permanência a 175°C no platô: 4'30" e Tempo de resfriamento 15'00". A programação de aquecimento para o método de Água Régia foi: Potência: 1200 w; Pressão: 0,5 bar.s⁻¹; Temperatura na rampa: 140°C em 5'30"; Tempo de permanência a 140°C no platô: 15'00" e Tempo de resfriamento 20'00". Para a determinação analítica dos metais pesados foi utilizado um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) da marca Perkin Elmer, modelo Optima 3000, pertencente ao LASP da Embrapa Solos, com a potência de trabalho de 1500 W e altura de janela de 9 mm. As vazões do argônio no nebulizador foram de 0,80 L.min⁻¹, no plasma 15,00 L min⁻¹ e do gás auxiliar de 0,50 L min⁻¹. A vazão da amostra foi de 2,00 mL min⁻¹. Foram utilizados os seguintes comprimentos de ondas de leitura para os metais: 324,751 nm (Cu); 257,604 nm (Mn); 213,851 nm (Zn); 205,554 nm (Cr); 228,610 nm (Co); 231,998 nm (Ni); 214,433 nm (Cd) e 220,346 nm (Pb).

Como parte dos protocolos analíticos para determinação dos metais pesados de interesse, o controle da qualidade analítica é essencial para

assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos e como parte da validação dos métodos. Neste trabalho, foram utilizados os seguintes materiais de referência certificados: NIST 2709 – San Joaquim Soil (metais em solos); NIST 2710 – Montana Soil (teor elevado de traços de metais) e o NIST 2711 – Montana Soil (teor moderado de traços de metais).

Todas as curvas analíticas dos metais pesados analisados pelo ICP OES tiveram coeficientes de correlação $R^2 > 0,995$. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

Tratamento Estatístico dos Dados Obtidos

O delineamento experimental utilizado neste experimento foi inteiramente casualizado. Todos os parâmetros estudados foram submetidos, antes das análises estatísticas paramétricas usuais, ao teste de Lilliefors (que é uma derivação do teste de Kolmogorov-Smirnov), para verificar se os valores de dados de uma determinada variável seguem ou não uma distribuição de médias e desvios-padrão calculados na mesma amostra (se eles têm distribuições normais). Os dados também foram submetidos aos testes de Cochran que é usado para verificação da homogeneidade de variâncias. Esses testes visam viabilizar a aplicação das análises de variância, que só poderá ser aplicada a um conjunto de observações se estiverem satisfeitas as pressuposições de independência, normalidade e variância constante (VIEIRA; HOFFMANN, 1989).

Alguns parâmetros reprovados nos testes tiveram seus valores transformados e em seguida foram novamente submetidos aos mesmos testes, até se chegar a uma transformação de dados aceita e aprovada pelo método matemático. Só a partir destes testes preliminares é que as variáveis em estudo foram submetidas aos testes de significância, testes de médias e análise de regressão.

Dessa forma, os dados obtidos das análises realizadas nas amostras de solos foram agrupados em planilhas eletrônicas e, posteriormente, calculados os resíduos no software SAS e aplicados os teste de homogeneidade de variância, segundo os procedimentos de Cochran/Bartlet e normalidade pelo teste de Lilliefors com o uso do software

SAEG 9.1. Em sequência, os dados foram submetidos à análise de variância e comparados por teste de confrontamento de médias (Turkey a 5% de probabilidade), utilizando o pacote estatístico SISVAR versão 5.1, com o intuito de construir gráficos para uma melhor visualização da eficiência do extrator químico em recuperar os metais de interesse para o estudo.

Foram verificadas as correlações lineares simples entre os valores dos metais pesados recuperados nos solos pelos extratores químicos, empregando o método de Pearson por meio do software SAEG 9.1.

Resultados e Discussão

O presente trabalho tem por finalidade apresentar os resultados referentes às avaliações iniciais dos metais pesados de interesse dos hot spots do site estudado, que, na investigação inicial (realizada pela empresa de consultoria), mostravam valores e distribuições nos perfis de solos dúbeis e até certo ponto contraditórios. Visando estabelecer valores mais realistas para a área, foram realizadas coletas em 5 diferentes pontos georeferenciados (que eram indicados pelos relatórios pretéritos como sendo os maiores locais de contaminação por metais pesados) que foram submetidos e comparados a diferentes metodologias de análise de metais pesados no solo. A apresentação se dá inicialmente através da caracterização pedológica da área, da caracterização física, química e de fertilidade destes pontos georeferenciados, e dos resultados dos teores de metais pesados biodisponíveis e pseudo-totais estabelecidos e comparados pelos diferentes métodos, através dos testes de variância, correlação linear e média, e estabelecimento dos índices de disponibilidades para cada metal, seguido das análises e discussão dos resultados.

Caracterização Pedológica

Na área investigada desta indústria fluminense processadora de atividades de galvanoplastia, o levantamento pedológico foi realizado baseado nos limites do site estabelecidos em um estudo de caso específico (2,5 ha) e tendo como base o acesso de informações de todas as avaliações (1º ao 4º níveis hierárquicos) das investigações

das áreas contaminadas e da análise de risco da mesma. Como a princípio os resultados analíticos destas avaliações mostravam algumas incoerências, como por exemplo: resultados de metais pouco móveis no solo como o Pb aparecendo em maiores valores em camadas inferiores em detrimento de camadas superiores do solo, etc. na distribuição dos metais nos perfis de solos encontrados no referido site, tornou-se imperativo a classificação pedológica desta área para uma melhor compreensão do ambiente edáfico, e conseqüentemente o entendimento da dinâmicas destes metais no solo. No local em questão ocorreu no pretérito um aterramento (possivelmente de um ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO) de aproximadamente 130 cm de espessura no topo do horizonte A do solo original classificado como um GLEISSOLO TIOMÓRFICO Órtico solódico (SANTOS et al., 2006), que compreende a um solo hidromórfico que se encontra permanente ou periodicamente saturado por água, caracterizando uma forte gleização, em decorrência do ambiente redutor, virtualmente livre de oxigênio dissolvido, com ou sem segregação de ferro em sub-superfície (Figura 1).

Foto: Silvío Roberto de Lucena Tavares.



São solos formados principalmente a partir de sedimentos, estratificados ou não. O perfil morfológico deste solo se encontra na Tabela 1 e suas características físicas e químicas na Tabela 2.

Figura 1. Perfil do Gleissolo tiomórfico órtico solódico mostrando o aterramento no topo do horizonte A de aproximadamente 130 cm de espessura.

Tabela 1. Classificação morfológica do perfil: Gleissolo tiomórfico órtico solódico.

Horizonte	A	Cg1	Cg2	Cg3
Profundidade	0-10	10-50	50-130	130-170 +
Cor				
Úmido	2,5YR2,5/1	8/10Y	7/10B	5/5 PB
Mosqueado				
Quantidade	Ausente	Pouco	Abundante	Ausente
Contraste	-	Distinto	Distinto	-
Cor	-	5YR 5/8	5YR 5/8	-
Textura	Argilosa	Muito argilosa	Muito argilosa	Muito argilosa
Estrutura	-	Maciça	Maciça	Maciça
Consistência				
Úmido	Firme	Firme	Firme	Firme
Plasticidade	Plástica	Plástica	Muito plástica	Muito plástica
Pegajosidade	Pegajoso	Pegajoso	Muito pegajoso	Muito pegajoso
Poros				
Quantidade	Poucos	Poucos	Poucos	Poucos
Tamanho	Muito pequeno	Muito pequeno	Muito pequeno	Muito pequeno
Raízes				
Quantidade	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Transição				
Topografia	Plana	Plana	Plana	-
Nitidez	Clara	Gradual	Difusa	-

Situação, declive e cobertura vegetal: área plana com 3% de declividade apresentando uma pastagem degradada.

Relevo local: plano.

Relevo regional: plano/ondulado.

Erosão: não aparente.

Drenagem: mal drenado.

Uso atual: área sem uso.

Descrito e coletado por: Nilson Rendeiro e Silvio Tavares em 24/08/2007.

Obs.: Aterro nos primeiros 130 cm acima deste solo e lençol freático a partir de 260 cm. O horizonte Cg3 fica permanentemente encharcado.

Tabela 2. Análises Físicas e Químicas do solo do site investigado classificado como: Gleissolo Tiomórfico Órtico Solódico.

Atributos	Horizontes					
	Aterro I	Aterro II	A	Cg1	Cg2	Cg3
Análises Químicas						
pH em H ₂ O (1:2,5)	6,3	6,5	3,9	3,3	3,1	4,3
PH em KCl (1N)	6,2	6,4	3,9	3,2	3,2	4,3
P (mg. Kg ⁻¹)	95,0	7,0	8,0	2,0	3,0	16,0
K (cmol _c . kg)	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1
Ca ²⁺ (cmol _c . Kg)	3,8	4,8	9,1	3,9	3,4	3,1
Mg ²⁺ (cmol _c . kg)	0,5	0,8	2,9	4,0	3,8	2,9
Na ⁺ (cmol _c . kg)	0,0	0,1	0,4	0,5	0,6	0,5
H ⁺ (cmol _c . Kg)	0,5	0,5	9,7	5,4	4,4	1,7
Al ³⁺ (cmol _c . Kg)	0,0	0,0	0,9	6,6	4,9	0,1
S (cmol _c . Kg)	4,6	5,9	12,6	8,7	8,0	6,6
T (cmol _c . Kg)	5,1	6,4	23,2	20,7	17,3	8,4
V (%)	90,1	92,1	54,3	42,0	46,2	78,5
C _{orgânico} (g.kg ⁻¹)	13,2	4,2	30,1	5,7	3,2	3,3
N (g.kg ⁻¹)	0,7	0,4	3,3	0,8	0,5	0,3
C/N	19,0	10,0	9,0	7,0	6,0	11,0
SiO ₂ (g.kg ⁻¹)	75,0	182,0	194,0	171,0	108,0	141,0
Al ₂ O ₃ (g.kg ⁻¹)	90,0	193,0	158,0	160,0	131,0	57,0
Fe ₂ O ₃ (g.kg ⁻¹)	52,0	76,0	41,0	91,0	67,0	18,0
TiO ₂ (g.kg ⁻¹)	6,7	8,3	8,6	10,0	8,6	5,8
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (Ki)	1,42	1,60	2,09	1,82	1,40	4,21
SiO ₂ /R ₂ O ₃ (Kr)	1,03	1,28	1,79	1,33	1,06	3,50
Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	2,72	3,99	6,05	2,76	3,07	4,97
Análises Físicas						
Calhaus (>20mm) (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cascalho (2 – 20mm) (%)	45,6	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Terra fina (< 2mm) (%)	53,5	97,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Areia Grossa (%)	54,3	23,6	0,4	0,2	0,4	4,0

Continua...

Tabela 2. Continuação

Areia Fina (%)	14,5	15,6	6,9	11,5	26,3	66,7
Argila (%)	18,1	32,3	53,0	59,7	44,8	18,1
Silte (%)	13,1	28,5	39,7	28,6	28,5	11,2
Densidade aparente (g.cm ⁻³)	1,49	1,56	1,41	1,54	1,36	1,09
Densidade real (g.cm ⁻³)	2,65	2,68	2,40	2,65	2,61	2,61
Porosidade (%)	43,7	41,9	41,0	42,0	48,0	58,0
Grau de floculação (%)	22,0	23,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Argila dispersa em água (%)	78,0	77,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Constantes Hídricas (g.100g⁻¹)						
Umidade (0,033 Mpa)	33,6	32,4	34,9	39,8	40,7	47,1
Umidade (1,5 Mpa)	23,9	23,5	29,1	32,6	23,2	34,5
Água disponível máxima	45,2	43,2	44,8	44,7	46,3	59,0

Caracterização dos Hot Spots

As análises físicas e químicas para fins de fertilidade e manejo representativas dos cinco pontos de maior teor de contaminação por metais pesados identificados a partir das análises das isolinhas dos mapas gerados pela investigação no 4º nível categórico encontram-se respectivamente nas Tabelas 3 e 4.

Contrastando as características de ambos os solos (Gleissolo X Argissolo), observa-se que a maioria das características físicas, químicas e mineralógicas dos mesmos são bastante distintas, possibilitando a diferenciação clara do entendimento da dinâmica dos metais pesados nestes horizontes e permitindo adotar intervenções técnicas também distintas para este site no sentido de remediar estes solos.

O aterro apresenta frações de cascalho alto e na maioria da área foi observado *in loco* a presença de muito entulho, matacão e resto de camadas de asfalto, o que dificulta as operações de engenharia propostas para a área, bem como o preparo do solo para plantio e a abertura de valas para aterramento do sistema de drenagem

desenhados como tecnologias em conjunto para a recuperação ambiental deste site.

Ainda observando as características físicas do aterro e, conseqüentemente, dos cinco pontos analisados em relação ao perfil do Gleissolo, nota-se que a classificação textural da camada aterrada é FRANCO-ARENOSA (LEMOS; SANTOS, 1982) enquanto a classificação dos horizontes do Gleissolo é muito argilosa. Esta diferenciação textural por si só indica muito impacto deste atributo do solo na mobilidade dos metais pesados. Via de regra, quanto mais alto o conteúdo de argila, mais elevada é a troca catiônica (em qualquer valor de pH) e menor a mobilidade do metal no solo. Logo, pode-se inferir que a contaminação de metais pesados neste perfil tem comportamento de mobilidade alta nos primeiros centímetros de profundidade, e os metais ao atingir o topo do solo original (Gleissolo) se comportam em termos de mobilidade muito baixa.

Foi observado grande diferença nos valores de pH entre o aterro e as análises compostas dos hot spots e o Glei. No aterro e hot spots, o pH está na faixa da neutralidade para alcalinidade, enquanto que no gleissolo por apresentar características de tiomorfismo, a faixa de pH encontra-se muito ácida. Dentre os atributos da solução do solo que afetam a disponibilidade metais estão o pH, composição e força iônica da solução, espécies e concentração dos elementos e presença de ligantes e íons competidores (HARTER; NAIDU, 2001). De todos os parâmetros da solução do solo, o pH é um dos mais importantes, haja vista que está positivamente correlacionado com a adsorção dos metais no solo (BASTA; TABATABAI, 1992; HARTER, 1983; MCBRIDE; BLASIAK, 1979; ROSS, 1994). Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), o pH do solo é um importante fator para a maioria dos metais pesados, uma vez que a disponibilidade dos mesmos é relativamente baixa em valores de pH ao redor de 6,5 a 7,0. Com exceção do Mo, Se e As, a mobilidade de elementos traços é reduzida com o aumento do pH, devido à precipitação de formas insolúveis como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos. Em solos altamente intemperizados, o pH modifica a superfície dos colóides, regulando, juntamente com outros atributos, a magnitude da adsorção nesses solos (NAIDU et al., 1994).

No entanto, tal magnitude varia conforme o metal e o tipo de solo. Segundo HAYES e TRAINA (1998), solos com baixo pH levam a uma redução na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn (minerais predominantes na maioria dos solos tropicais), aumentando assim a disponibilidade e aumento na mobilidade dos metais pesados no solo. Em solos com alto pH, a tendência é de diminuição na mobilidade dos metais devido a precipitação crescente de cátions como carbonatos e hidróxidos desses metais e aumento na adsorção de cátions por material humificado sólido, bem como o aumento na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn.

O complexo sortivo no aterro e nos hot spots apresenta também valores distintos do Gleissolo. Neles, a soma de bases é bem mais alta, e o valor de saturação por bases é bem mais elevado, não aparecendo em nenhuma análise a presença de Al^{3+} nem de H^+ (0% de saturação de Al^{3+}). Esse dado é importante, quando se observa a competição catiônica dos metais pelos sítios de adsorção do solo e entre elementos com maior valência.

Tabela 3. Propriedades físicas dos solos representativos dos hot-spots do site contaminado utilizado neste estudo de caso.

Ponto	Composição granulométrica da terra fina (%)				Argila dispersa em água (g. kg ⁻¹)	Grau de Floculação (g/100g%)	% Silte/Argila	Densidade (g/cm ³)		Porosidade (cm ³ /100cm ³)
	Areia grossa (2-0,20 mm)	Areia fina (0,20-0,05 mm)	Silte (0,05-0,002 mm)	Argila (< 0,002 mm)				Solo	Partículas	
1	46,8	12,6	19,8	20,8	0	100	0,96	1,27	2,53	50
2	46,6	13,2	20,6	19,6	0	100	1,05	1,30	2,53	48
3	43,5	13,3	22,3	20,9	0	100	1,06	1,23	2,52	51
4	41,0	13,2	22,3	23,5	0	100	0,95	1,23	2,53	52
5	39,3	14,1	20,3	26,3	0	100	0,77	1,25	2,55	50

Tabela 4. Propriedades químicas para fins de fertilidade dos solos representativos dos hot-spots do site contaminado utilizado neste estudo de caso.

Ponto	pH (1:2,5)		Complexo Sortivo cmolc/kg							
	H ₂ O	KCl 1N	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor S	Al	H+	Valor T
1	7,4	7,3	9,1	2,3	0,46	0,27	12,1	0	0	12,1
2	7,5	7,4	9,3	2,6	0,60	0,28	12,7	0	0	12,7
3	7,4	7,4	9,3	4,5	0,52	0,26	14,8	0	0	14,8
4	7,5	7,4	10,2	3,8	0,14	0,26	14,4	0	0	14,4
5	7,3	7,2	8,3	2,3	0,60	0,21	11,4	0	0	11,4

Ponto	Valor V (%)	P (mg.kg ⁻¹)	C (g.kg ⁻¹)	N (g.kg ⁻¹)	$\frac{C}{N}$	CE (mS/cm)
1	100	124,0	20,2	1,3	15,3	1,27
2	100	149,0	20,8	1,4	14,2	0,50
3	100	162,0	21,7	1,5	14,4	0,56
4	100	127,0	20,0	1,3	15,3	0,58
5	100	95,0	16,8	1,0	16,8	0,57

Resultados dos Teores de Metais Pesados no Solo Avaliados por Diferentes Metodologias de Extração Química

Metais Biodisponíveis

A análise do solo e o histórico de uso da área constituem os principais critérios para o diagnóstico da disponibilidade de metais pesados, cuja avaliação tem sido difícil, apesar de várias tentativas citadas na bibliografia, devido, entre outros aspectos, às baixas concentrações destes nos solos considerados não contaminados ou pouco contaminados (próximos a valores de alerta ou alguns valores de intervenção). A disponibilidade de metais para as plantas pode ser avaliada por vários métodos, como por exemplo, medindo-se as concentrações do elemento na solução do solo e, depois, utilizando-as no cálculo da atividade iônica (fator intensidade), que é considerada a medida da disponibilidade imediata do elemento para as plantas (SPOSITO, 1984). Também, a disponibilidade do metal pode ser avaliada usando-se um extrator químico apropriado, no qual a quantidade extraída

é correlacionada com a quantidade ou concentração do elemento nas plantas. O uso do extrator é o sistema mais empregado nas pesquisas, entretanto, muitas vezes, os resultados dessas pesquisas apresentam baixa ou falta de relação entre a análise de um determinado metal no solo e o seu acúmulo ou concentração na parte aérea das plantas. Por este motivo, a extração sequencial seletiva ou fracionamento de formas de metais pesados, tem sido utilizada para definir a proporção do metal associado a cada componente da fase sólida (Fração solúvel em água; trocável; sorvida; orgânica; oxidica; carbonatada e sulfetos e residual). Porém, essa metodologia é extremamente trabalhosa, cara e morosa, o que não permite seu uso na rotina. Logo, a análise preliminar visando uma abordagem mais geral da disponibilidade de metais pesados em um solo, pode ser realizada utilizando extratores simples, rápidos e de baixo custo (MCLAUGHLIN et al., 2000).

A Figura 2 apresenta as médias dos resultados analíticos para os extratores responsáveis pela determinação dos metais pesados biodisponíveis no solo.

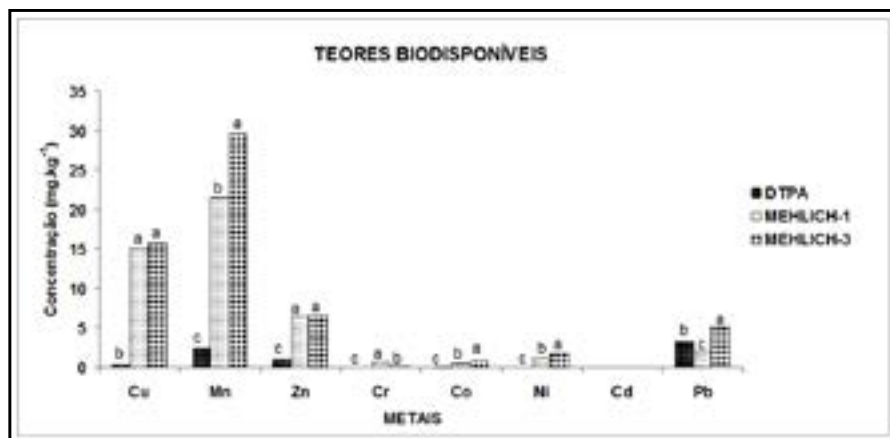


Figura 2. Teores de metais pesados biodisponíveis nos 5 pontos representativos dos maiores hot-spots do site contaminado.

O melhor extrator para determinação da biodisponibilidade de metais pesados ou qualquer outro elemento químico inorgânico de interesse

no solo para as plantas é a própria planta, e isto varia de acordo com muitas variáveis: espécie vegetal, estágio de desenvolvimento da planta, época do ano, histórico do inventário vegetal da área, etc., o qual torna muito difícil, na prática, usar este critério avaliativo. Devido a essa dificuldade, se opta pela utilização de extratores químicos apropriados, no qual a quantidade extraída pelo extrator é correlacionada com a quantidade ou concentração na planta. Sob o enfoque agrônômico, esta correlação metodológica seria a mais indicada para a análise dos metais pesados ou elementos tóxicos para as plantas. Do ponto de vista da Engenharia Ambiental e áreas congêneres, bem como das agências ambientais de regulação e fiscalização de áreas contaminadas com metais pesados, em praticamente todo o mundo. Essas agências possuem a tendência de optarem pelas metodologias que apresentem maiores concentrações de metais pesados nos solos, assumindo, portanto uma postura bastante conservadora em relação às concentrações dos metais determinados nos solos. Logo, de acordo com os resultados observado na Figura 2, a metodologia Mehlich-3 (M-3) apresentou-se como a mais apropriada para a determinação da fração trocável (biodisponível) do solo (principalmente para as plantas), por detectar maiores teores em praticamente todos os metais de interesse. Em segundo lugar o Mehlich-1 (M-1), apresentou bons resultados para Cu e Cr. O DTPA mostrou-se de certo modo apropriado para a determinação do Cd e do Pb.

Em relação aos resultados da disponibilidade de Cu e Zn, por se tratarem de metais essenciais às plantas, e conseqüentemente indispensáveis, suas determinações agrônômicas para fins de manejo, fertilidade e nutrição vegetal, têm sido avaliadas para determinar a disponibilidade destes elementos para as plantas em diferentes tipos de solos, com teores baixos e médios (ABREU et al., 1997). Por este motivo, os dois extratores ácidos (M-1 e M-3) usados neste trabalho, apresentaram resultados extremamente satisfatórios por já serem extratores consagrados nos laboratórios de rotina para determinação destes metais, tanto em solos ácidos como em solos calcários deficientes nestes elementos. As correlações altamente significativas

($p < 0,01$) entre os teores de Cu e Zn obtidos por estes dois extratores (Tabela 5) indicam a eficiência semelhante desses métodos químicos em avaliar a disponibilidade dos mesmos em solos com baixos teores destes elementos. Apesar do DTPA apresentar coeficientes significativos, seus valores de coeficientes de correlação foram bem inferiores se comparados aos demais extratores, bem como suas médias muito menores. Nogueirol e Alleoni (2008) compararam a extração entre Mehlich-3 e DTPA de Cu, Pb, Ni e Zn biodisponíveis em uma área contaminada por metais oriundos dos resíduos de uma indústria automobilística dispostos no local e concluíram que os teores biodisponíveis extraídos por Mehlich-3 foram oito vezes maiores que os extraídos por DTPA. Em média foram encontradas 37,7 vezes mais de Cu; 1,5 vezes mais de Pb e 6,4 vezes mais de Zn. A determinação de Ni pelo DTPA ficou abaixo do limite de detecção do ICP OES utilizado.

Os resultados encontrados na literatura com relação à eficiência dos extratores para a determinação do Cu disponível para as plantas são controversos. Haq e Miller (1972) também relataram que o DTPA não foi eficiente para a avaliação da disponibilidade de Cu para plantas de milho e beterraba. Entretanto, Berton et al. (1997) e Sanders et al. (1986) e encontraram coeficientes de correlação significativos entre o Cu na planta e o extraído no solo por DTPA após aplicação de biossólido. Mulchi et al. (1991) também verificaram, após a aplicação de biossólido no solo, que o Cu extraído pelas soluções DTPA, M-1 e M-3 foi correlacionado com a concentração de Cu na parte aérea do milho. Mantovani, et al. (2004), usando esses mesmos extratores para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano em diferentes doses de aplicação e com diferentes doses de corretivos de acidez de solo (calagem), concluíram que os extratores DTPA e M-3 detectaram aumento nos teores de Ni, Pb, Cu e Zn, tanto em solo arenoso como em solo argiloso adubado com esse resíduo urbano, e que o DTPA é mais eficiente que os extratores M-1 e M-3 na avaliação das alterações nos teores disponíveis dos metais pesados provocados pelas mudanças no pH do solo argiloso. Além disso, observaram que o Mn é o único elemento

cuja disponibilidade é avaliada eficientemente tanto no solo argiloso como no arenoso, somente pelo DTPA. Cunha et al., (2008) obtiveram correlações altamente significativas entre esses extratores e os teores de Cd e Zn absorvidos em milho cultivado em solo contaminado.

Com relação à disponibilidade do Mn, a literatura sugere que as soluções salinas, tamponadas ou não, têm sido bastante eficientes em avaliar esse elemento no solo e a sua disponibilidade às plantas. Segundo Abreu et al. (2002), a eficiência dessas soluções deve-se ao fato de que grande parte do Mn absorvido pelas plantas encontra-se na forma trocável. De maneira geral, o comportamento das soluções ácidas e quelantes é bastante parecido (os valores de correlação são muito próximos) o que impede uma definição exclusiva sobre o melhor extrator. Neste trabalho, o DTPA não apresentou correlação com os outros extratores ácidos e as concentrações determinadas no solo foram extremamente baixas em relação aos outros dois extratores, sugerindo que nestas condições de solo ele não é eficiente para uso no sentido de estabelecer um teor de biodisponibilidade deste elemento.

Poucos são os trabalhos citados na literatura sobre extratores para determinação de teores biodisponíveis de Cr e Co. Neste trabalho, não foram observadas correlações entre os extratores ácidos e o DTPA. Além disso, as concentrações determinadas por todos os extratores foram extremamente baixas, mesmo nos usados para as determinações pseudo-totais desses elementos.

De maneira geral, os extratores DTPA, M-1 e M-3 quando usados na avaliação da disponibilidade de Ni, Cd e Pb em diversos solos e para diferentes plantas, apresentam diferentes graus de eficiência, impossibilitando a recomendação de um determinado método para diferentes situações (ABREU et al., 1995). Percebe-se na literatura mais atual que em anos mais recentes, o emprego de diversas soluções salinas para avaliar o Cd disponível tornou-se mais frequente, com resultados bastante animadores. Pode-se dizer que o sucesso das soluções salinas em avaliar a disponibilidade do Cd às plantas está relacionado com a

forma de Cd extraída por essas soluções, já que segundo Pandeya et al. (1998), as formas solúveis em água mais a forma trocável são as mais importantes na suplementação de Cd do solo para as plantas. Já para o Ni, as extrações em soluções ácidas, quelantes e salinas conduziram a um quadro de heterogeneidade apresentados nos resultados de pesquisa. O mesmo acontece com relação ao Pb. Os resultados obtidos com o uso de extratores para avaliar a disponibilidade de Pb para as plantas são bastante desanimadores. Independente da categoria do extrator, os coeficientes de correlação entre o teor ou a concentração de Pb nas plantas e o Pb extraído do solo, de maneira geral, não são significativos.

Neste trabalho, o DTPA não conseguiu extrair o Ni. Assim não houve correlação significativa para este elemento com os outros dois extratores. O mesmo aconteceu com o Cd. Já para o Pb, o DTPA foi o segundo melhor extrator e teve muito boa correlação com o M-1 e M-3, discordando dos resultados obtidos por Shuman (1988), onde esse autor verificou maior capacidade de extração de Pb pelos extratores ácidos, fato não observado por Li e Shuman (1997) ao empregarem extratores DTPA e M-1 na determinação de teores de Pb em oito solos americanos, nos quais verificou maior capacidade de extração para o DTPA. Segundo McBride et al. (1997), no procedimento M-1, o íon hidrogênio (H^+) é um importante componente, o qual pode deslocar o metal dos sítios de adsorção do solo, entretanto, pode não ser forte o suficiente para deslocar o Pb devido à possibilidade do metal formar complexos com os componentes do solo. Campos et al. (1997), trabalhando na avaliação da fitodisponibilidade de Pb e Ni em solo tratado com lodo de esgoto por oito anos consecutivos, encontraram na comparação dos teores desses elementos através dos extratores M-1 e DTPA, valores médios diferentemente significativos de 81% superior para o Pb e 21% superior para o Ni em favor do DTPA.

Quanto à capacidade de extração dos métodos, visando à determinação dos teores biodisponíveis neste trabalho, observa-se que aquele que a solução de Mehlich-3 extraiu quantidades bem maiores do que o Mehlich-1, que por sua vez, extraiu quantidades também maiores do

que o DTPA (Figura 2) corroborando com o trabalho de Abreu et al. (1995) que trabalharam com os mesmos extratores químicos usados neste trabalho em 31 amostras de solos paulistas na determinação de Pb, Cd, Cr e Ni. Esses resultados são, até certo ponto, esperados, pois a solução de Mehlich-3 é composta por ácidos, tais como o acético, o nítrico e o fluorídrico e pelo complexante (EDTA). Os ácidos dissolvem parcialmente as estruturas que contêm os metais e o EDTA extrai, preferencialmente, os metais complexados à matéria orgânica. Em resumo, o uso de agentes complexantes como o DTPA decorre de sua habilidade de deslocar metais ligados a radicais orgânicos e carbonatos, extraíndo com facilidade as formas lábeis dos metais, sem dissolver as não lábeis (ABREU et al., 1997). O M-3 associa o princípio de quelação (EDTA) com a acidez, o que aumenta a eficiência de extração. Entretanto, os extratores geralmente utilizados em análise de solo para fins de fertilidade e nutrição vegetal não parecem adaptados para quantificar teores de metais em solos poluídos (BRUN et al., 1998). Apesar da maior capacidade de extração apresentada pela solução M-3, os coeficientes de correlação linear entre esse método e o de Mehlich-1 foram altamente significativos ($p < 0,01$), apresentando altos valores de correlação, com exceção apenas para o elemento Co, que não foi significativo (Tabela 5). Logo, os resultados mostram, de certo modo, que essas soluções podem fornecer indicações semelhantes. Os coeficientes de correlação entre esses dois métodos (M-1 e M-3) e o DTPA foram mais baixos e, às vezes, não significativos, como ocorreu para os elementos Mn, Cr, Co, Ni e Cd (Tabela 5). Apenas para os elementos Cu e Pb, o extrator DTPA teve altos valores de correlação, bem como, significância muito alta. Como esses metais tem comportamento semelhantes na mobilidade relativa em solos em ecossistemas tropicais, esses cátions são adsorvidos fortemente em húmus, óxidos metálicos e argilas, e o extrator DTPA tem a propriedade de complexar as frações solúveis que se formam destes elementos em solo com pH alto (Tabela 4).

Concentração Pseudo-Total de Metais

A Figura 3 apresenta as médias dos resultados analíticos para os extratores utilizados na determinação dos metais pesados pseudo-totais existentes no solo. De maneira geral, os teores pseudo-totais para os metais pesados analisados nos 5 maiores hot-spots do solo do site contaminado, independente dos extratores utilizados, estão em níveis de concentração, considerados pela lista da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2001), como baixos já que não existem em nenhum outro estado brasileiro valores orientadores. A maioria dos elementos está na faixa dos valores de referência de qualidade do solo (Cu, Zn, Cr, Co e Pb). O Ni está na faixa de valor de prevenção e o Cd no valor de intervenção agrícola. Esses resultados (representativos unicamente para estas amostras) indicam que a área estudada pode ser classificada como não contaminada para uso industrial.

De acordo com as análises, independente da metodologia de extração, o ponto de referência do hot-spot N.1 é o local que apresentou maiores teores de metais pesados e o ponto N.5 o que apresentou os menores teores. Esses resultados mantêm um padrão coerente em relação aos mapas das isolinhas de contaminação por metais pesados no site em questão inicialmente gerados pela empresa de consultoria contratada.

Quanto à capacidade de extração dos métodos, observa-se que a Água Régia foi o melhor método para a determinação da maioria dos metais (Figura 3). Apesar da maior capacidade de extração apresentada pela Água Régia, os coeficientes de correlação linear entre esse método e os da EPA (3051 e 3051 Modificado) foram altamente significativos para a maioria dos metais estudados (Tabela 5), com exceção apenas para o Zn e o Cr que não apresentaram nenhuma significância entre os três métodos. Esses resultados mostram que esses métodos podem fornecer indicações semelhantes. De um modo geral os valores de correlações foram maiores entre a Água Régia e o EPA 3051.

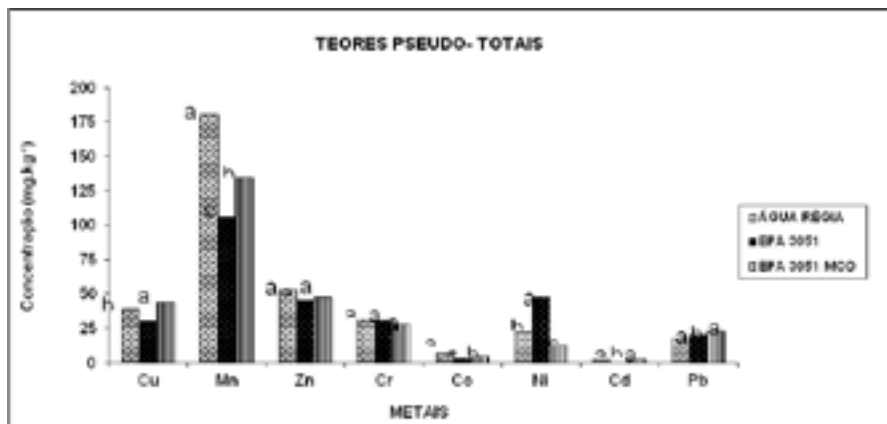


Figura 3. Teores de metais pesados pseudo-totais nos 5 pontos representativos dos maiores hot-spots do site contaminado.

Antes da escolha da metodologia mais adequada para as análises da concentração pseudo-total de metais pesados no solo, foram utilizadas três metodologias de preparação com o uso do forno de micro-ondas, por ser a melhor tecnologia disponível, moderna, rápida, oferecer pouca manipulação da amostra (minimizando a fonte de erros analíticos), com resultados confiáveis, consagrada, aceita e internacionalmente oficializada pelo SW-846-USEPA-METHODS.

Embora a Água Régia não seja considerada como um método capaz de fornecer o teor total de metais pesados, admite-se que esse método forneça uma estimativa razoável da quantidade máxima que poderá estar disponível para as plantas ou ser lixiviada para a água subterrânea (DIAZ-BARRIENTOS et al., 1991). De maneira geral, é aceito que as extrações com Água Régia recuperam entre 70 a 90% do conteúdo total de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb (URE, 1995). FADIGAS (2002) estimou as concentrações naturais (pseudo-totais) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em 83 perfis de solos obtidos na soloteca da Embrapa Solos de diversas regiões brasileiras, com ênfase para as unidades pedológicas de maior ocorrência no território nacional como os Latossolos e Argissolos, e concluiu que a extração por Água Régia é adequada para estimar os valores de referência para essas classes de solos brasileiros.

Quináglia (2001) comparou as metodologias EPA-3051 e EPA-3051 Modificado para determinação dos teores pseudo-totais dos metais As, Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn, em quatro cenários de ocupação e uso de solos na região de Paulínia (SP), e demonstrou não haver diferenças estatísticas significativas entre os dois métodos na eficiência de solubilização desses metais nos solos estudados. Caires et al. (2008) avaliaram os métodos para determinar os teores naturais (valores de referência) para os metais As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn dos Nitossolos do Estado de Minas Gerais e também não encontraram diferenças significativas entre os métodos EPA 3051 e EPA 3051 modificado para os elementos supracitados, salvo para o Cd, onde o método EPA 3051 recuperou mais do que o método EPA 3051 Modificado.

De modo geral, concluiu-se que a metodologia que mais recuperou os metais pesados visando a determinação dos teores pseudo-totais de metais pesados de interesse ambiental neste estudo de caso, é o método da Água Régia, pois foi a metodologia que apresentou maiores teores para a maioria dos metais estudados (Mn, Zn, Cd, Cr e Co), seguida pela EPA 3051-Modificado (Cd, Cu e Pb), e pela EPA 3051 (Ni). (Figura 3). Entretanto, o método mais recomendado para o protocolo analítico é o método USEPA-3051, por se mostrar mais adequado, reconhecido internacionalmente e adotado oficialmente pela EPA (*Environmental Protection Agency*) para determinação de metais em solos e pelas agências ambientais no Brasil.

Tabela 5. Coeficientes de Correlação Linear Simples para os teores de cada metal pesado entre métodos biodisponíveis DTPA, Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3) e pseudo-totais Água Régia (AR), EPA 3051 e EPA 3051 Modificado.

Teores Biodisponíveis															
	Cu	Mn	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb							
Método de extração	M-3 DTPA	M-3 DTPA	M-3 DTPA	M-3 DTPA	M-3 DTPA	M-3 DTPA	M-3 DTPA	M-3 DTPA	M-3 DTPA	M-3 DTPA					
M-1	0,9**	0,8**	0,7**	n.s.	0,9**	0,6**	0,8**	n.s.	0,5**	0,4*	n.s.	0,6**	n.s.	0,9**	0,8**
M-3	1,0	0,8**	1,0	n.s.	1,0	0,6**	1,0	n.s.	1,0	n.s.	1,0	n.s.	1,0	0,8**	0,8**
Teores Pseudo-Totais															
	Cu	Mn	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb							
Método de extração	EPA 3051	AR EPA 3051	AR EPA 3051	AR EPA 3051	AR EPA 3051	AR EPA 3051	AR EPA 3051	AR EPA 3051	AR EPA 3051	AR EPA 3051					
EPA 3051	1,0	0,9**	1,0	0,9**	1,0	n.s.	1,0	0,7**	1,0	0,7**	1,0	-0,7**	1,0	0,6**	1,0
EPA 3051-M	0,9**	0,9**	0,9**	0,8**	n.s.	0,8**	ns	0,7**	ns	0,5**	0,5**	-0,7**	0,4*	0,8**	0,7**

** Significativo ao nível de 1%, * Significativo ao nível de 5%, n.s. Não significativo.

Índice de Disponibilidade de Metais

O índice de disponibilidade de metais (Tabela 6) foi calculado utilizando os maiores valores encontrados, tanto para os extratores biodisponíveis, como para os extratores pseudo-totais. O mesmo é definido como a participação dos teores disponíveis em relação aos teores pseudo-totais de cada elemento metálico estudado.

Apesar dos valores pseudo-totais encontrados neste trabalho para praticamente todos os metais serem considerados baixos ou muito baixos em relação à lista orientadora da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2001), foi observado que os elementos Cu e Pb tiveram os índices de disponibilidade mais alto em relação aos outros metais, apresentando 35,91% e 22,34%, respectivamente, de formas disponíveis no solo. Como ambos os elementos têm comportamento semelhante no solo, pode-se inferir que esse alto teor de disponibilidade apresentado por estes metais deve-se provavelmente a formação de complexos solúveis em solo com pH alto como é o caso do solo estudado (Tabela 4).

Com relação à disponibilidade relativa dos demais cátions, vale destacar que o teor de Cd total determinado pela água régia apresentou valores médios próximos ao valor de intervenção agrícola da lista orientadora da CETESB, mas apenas 1,86% deste teor pseudo-total estão na forma disponível no solo. Relação parecida foi observada para o Ni, onde os teores pseudo-totais médios apresentaram valores (determinados pelo EPA-3051), entre os valores de alerta e intervenção agrícola, mas apenas 3,75% destes analitos estavam disponíveis no solo. O estabelecimento deste índice é importante, pois no caso dos cátions Cd e Ni, os mesmos são considerados metais pesados fracamente adsorvidos nos colóides do solo, e conseqüentemente apresentaram maiores mobilidades e biodisponibilidade e, portanto, maior potencial para lixiviação no perfil do solo e contaminação das águas subterrâneas.

Tabela 6. Índice de Disponibilidade dos metais pesados de interesse determinados entre as maiores concentrações encontradas (independente dos extratores) nas frações biodisponíveis e pseudo-totais ((Biodisponível/ Pseudo-total) X 100).

Metais	Índice de Disponibilidade (%)
Cu	35,91
Mn	16,43
Zn	12,61
Cr	2,31
Co	12,18
Ni	3,75
Cd	1,86
Pb	22,34

Conclusões

Na comparação entre os métodos de preparação de amostras de solos para a determinação dos teores totais e biodisponíveis, este trabalho indica que para a maioria das análises de metais pesados de interesse ambiental (neste estudo de caso), pode-se dar preferência ao método EPA-3051 para a determinação dos valores pseudo-totais, apesar do método da Água Régia ter apresentado médias de recuperação de metais maiores, e o Mehlich-3 para a determinação dos valores de biodisponibilidade, por apresentarem resultados maiores e mais recuperados destes contaminantes, e conseqüentemente mais conservador, atitude esta sempre utilizada nas agências ambientais reguladoras. É importante ressaltar que o método EPA-3051 é um método oficial, reconhecido, amplamente utilizado nos Estados Unidos e por muitos órgãos ambientais do mundo, inclusive no Brasil, em vários estados, em compilação à lista de valores orientadores da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2001), bem como o fato de inexistirem ainda estudos conclusivos sobre concentrações de metais pesados na maioria dos solos brasileiros, bastante intemperizados, que via de regra, apresentam uma dinâmica totalmente diferenciada em relação aos solos de regiões temperadas de onde originam a maioria dos valores das listas orientadoras de contaminação de metais pesados nos solos.

Referências

- ABREU, C. A. de; ABREU, M. F. de; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ, V., V. H. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v. 2, p. 645-692.
- ABREU, C. A. de; ABREU, M. F. de; RAIJ, B. van; SANTOS, W. R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 19, p. 463-468, 1995.
- ABREU, C. A. de; ABREU, M. F. de; SOARES, L. H.; ANDRADE, J. C. de. The effects of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 28, n. 1/2, p. 1-11, 1997.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. de F; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. pt. 2, p. 249-312.
- BASTA, N. T.; TABATABAI, M. A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. **Soil Science**, v. 153, n. 3, p. 195-204, Mar. 1992.
- BERTON, R. S.; VALADARES, J. M. A. S.; CAMARGO, O. A.; BATAGLIA, O. C. Peletização do lodo de esgoto e adição de CaCO₃ na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 21, n. 4, p. 685-691, 1997.
- BRUN, L. A.; MAILLET, J.; RICHARTE, J.; HERRMANN, P. & REMY, J. C., 1998. "Relationships between extractable copper soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils". In: Environmental Pollution, v. 102, pp. 151-161.
- CAIRES, S. M.; FONTES, M. P. F.; FERNANDES, R. B. A. KER, J. C., 2008. "Teores naturais de metais pesados dos nitossolos de Minas Gerais: Comparação entre métodos para a determinação dos valores de referência de qualidade". In: Fertibio, 2008. Londrina, PR, pp.3 (CD-Rom).
- CAMPOS, H. M.; MELO, W. J.; AMORIM, S. R.; NOGUEIRA, T. A. R.; RIBEIRINHO, V. S.; MELO, G. M. P & SOUZA, L. C., 1997. "Extratores para a avaliação da fitodisponibilidade de Pb e Ni em solo tratado com lodo de esgoto por oito anos consecutivos". In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 26. Rio de Janeiro (CD-Rom).
- CLAESSEN, M. E. C. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1).

COMPANHIA DETECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (SP). **Estabelecimento de valores de referência de qualidade e de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001.

CUNHA, K. P. V. da; NASCIMENTO, C. W. A. do; PIMENTEL, R. M. de M.; ACCIOLY, A. M. de A.; SILVA, A. J. da. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, n. 3, p. 1319-1328, 2008.

DIAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, L.; CABRERA, F.; CONTRERAS, M. C. Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 22, n. 15/16, p. 1559-1568, 1991.

ESTADOS UNIDOS. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils: method 3051-SW-846**. Washington, DC, 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3051.pdf>>. Acesso em: 3 jul. 2012.

FADIGAS, F. S. **Estimativa das concentrações naturais (pseudo-total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas da estatística multivariada**. 2002. 116 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

HAQ, A. U.; MILLER, M. H. Prediction of available soil Zn, Cu and Mn using chemical extractants. **Agronomy Journal**, v. 64, n. 6, p. 779-782, 1972.

HARTER, R. D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. **Soil Science Society of America Journal**, v. 47, n. 1, p. 47-51, 1983.

HARTER, R. D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of American Journal**, v. 65, n. 3, p. 597-612, 2001.

HAYES, K. F.; TRAINA, S. J. Metal ion speciation and its significance in ecosystem health. In: HUANG, P. M. (Ed.). **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison: Soil Science Society of America, 1998. cap. 3, p. 45-84. (SSSA special publication, 52).

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.

LEMOS, R. C. de; SANTOS, R. D. dos. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 2. ed. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; [Rio de Janeiro]: EMBRAPA-SNLCS, 1982. 46 p.

LI, Z.; SHUMAN, L. M. Mehlich-1- and DTPA-extractable lead in soils in relation to properties. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 28, n. 3/5, p. 351-363, 1997.

MANTOVANI, J. R.; CRUZ, M. C. P. da; FERREIRA, M. E.; ALVES, W. L. Extratores para a avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 39, n. 4, p. 371-378, abr. 2004.

MCBRIDE, M. B.; BLASIAK, J. J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. **Soil Science Society of American Journal**, v. 43, n. 5, p. 866-870, 1979.

MCBRIDE, M. B.; RICHARDS, B. K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J. J.; SAUVÉ, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. **Soil Science**, v. 162, n. 7, p. 487-500, Jul. 1997.

MCLAUGHLIN, M. J.; ZARCINAS, B. A.; STEVENS, D. P.; COOK, N. Soil testing for heavy metals. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 31, n. 11/14, p. 1661-1700, 2000.

MULCHI, C. L.; ADAMU, C. A.; BELL, P. F.; CHANEY, R. L. Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils - I. Comparison of extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 22, n. 9/10, p. 919-941, 1991.

NAIDU, R.; BOLAN, N. S.; KOOKANA, R. S.; TILLER, K. G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 45, n. 4, p. 419-429, Dec. 1994.

NOGUEIROL, R. C.; ALLEONI, L. R. F. Comparação de extratores em amostras de solo contaminado. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 28.; REUNIÃO BRASILEIRA SOBRE MICORRIZAS, 12.; SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROBIOLOGIA DO SOLO, 10.; REUNIÃO BRASILEIRA DE BIOLOGIA DO SOLO, 7, 2008, Londrina. **Desafios para o uso do solo com eficiência e qualidade ambiental**: anais. Londrina: Embrapa Soja; [Viçosa, MG]: SBCS; [Londrina]: IAPAR; UEL, 2008. 1 CD-ROM.

PANDEYA, S. B.; SING, A. K.; JHA, P. Labile pool of cadmium in sludge-treated soils. **Plant and Soil**, v. 203, n. 1, p. 1-13, Jun. 1998.

QUINÁGLIA, G. A. **Estabelecimento de um protocolo analítico de preparação de amostras de solos para determinação de metais e sua aplicação em um estudo de caso**. 2001. 164 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Ambiental) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ROSS, S. M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S. M. (Ed.). **Toxic metals in soil-plant systems**. New York: Wiley, 1994. p. 63-152.

SANDERS, J. R.; ADAMS, T. M.; CHRISTENSEN, B. T. Extractability and bioavailability of zinc, nickel, cadmium and copper in three Danish Soils sampled 5 years after application of sewage sludge. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 37, n. 12, p. 1155-1164, Dec. 1986.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; OLIVEIRA, J. B. de; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F. (Ed.). **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

SHUMAN, L. M. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. **Soil Science**, v. 146, n. 3, p. 192-198, Sept. 1988.

SPOSITO, G. The future of an illusion: ion activities in soil solutions. **Soil Science Society of American Journal**, v. 48, n. 3, p. 531-536, 1984.

URE, A. M., 1995. "Methods of analysis heavy metal in soil". In: ALLOWAY, B. J. ed. Heavy metals in soils. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 58-102, 1995.

VIEIRA, S.; HOFFMANN, R. **Estatística experimental**. São Paulo: Atlas, 1989. 179 p.