

Comissão 3.5 - Poluição, remediação do solo e recuperação de áreas degradadas

VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA METAIS PESADOS EM SOLOS DO RIO GRANDE DO NORTE⁽¹⁾

Welka Preston⁽²⁾, Clistenes Williams Araújo do Nascimento⁽³⁾, Caroline Miranda Biondi⁽³⁾, Valdomiro Severino de Souza Junior⁽³⁾, William Ramos da Silva⁽⁴⁾ & Hailson Alves Ferreira⁽⁵⁾

RESUMO

O crescimento industrial e o populacional têm aumentado os teores de metais pesados nos solos e impactado a qualidade desse recurso. Nesse contexto, as agências de proteção ambiental vêm despendendo esforços para o estabelecimento de índices que possam identificar áreas suspeitas de contaminação. Valores de Referência de Qualidade para Solos (VRQs) refletem a concentração natural de determinada substância no solo, sem interferência antrópica. O trabalho objetivou estabelecer os VRQs para os metais Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V e Zn exigidos pelo Conama, para composição da legislação direcionada ao monitoramento desses elementos nos solos do Estado do Rio Grande do Norte. Foram coletadas 416 amostras de solo em áreas de mata nativa ou com mínima influência antrópica. A abertura das amostras foi efetuada pelo método EPA-3051A, sendo os metais determinados por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES) e absorção atômica (AA). Os resultados do trabalho comprovaram que estudos regionalizados são essenciais para definição de VRQs. Os VRQs calculados para o Rio Grande do Norte foram mais restritivos que os de outros estados do país. A análise fatorial de confirmação dos dados foi útil para obtenção de VRQs mais confiáveis e demonstrou que para o Estado esses valores podem ser estabelecidos com apenas duas repetições por local de coleta. Nesse sentido, é primordial um planejamento prévio, de distribuição dos locais de amostragem, de maneira que os diversos compartimentos geomorfológicos, pedológicos e geológicos do Estado sejam representados.

Termos de indexação: elementos traços, contaminação de solo, poluição de solo, monitoramento ambiental.

⁽¹⁾ Parte da Tese do Doutorado da primeira autora, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE. Recebido para publicação em 21 de maio de 2013 e aprovado em 27 de março de 2014.

⁽²⁾ Doutora em Ciência do Solo, Departamento de Agronomia, UFRPE. Rua Dom Manuel de Medeiros, s/n, Dois Irmãos. CEP 52171-900 Recife (PE). E-mail: welkapreston@hotmail.com

⁽³⁾ Professor, DEPA, UFRPE. E-mail: cwanascimento@yahoo.com.br, carolinebiondi@yahoo.com, vsouzajr@yahoo.com

⁽⁴⁾ Graduando em Agronomia, UFRPE. Bolsista PIBIC/CNPq. E-mail: williamramos_17@hotmail.co

⁽⁵⁾ Doutor em Fitopatologia, DEPA, UFRPE. E-mail: hailson_alves@hotmail.com

SUMMARY: QUALITY REFERENCE VALUES FOR HEAVY METALS IN SOILS OF RIO GRANDE DO NORTE, BRAZIL

Industrial development and population growth have increased heavy metal concentrations in soils and impacted soil quality. In this scenario, environmental protection agencies have been concerned with establishing heavy metal quality reference values (QRV) that may identify contaminated sites. The study was carried out to provide soil reference values for the metals Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V, and Zn in soils of the State of Rio Grande do Norte according to Brazilian legislation. The study analyzed 416 soil samples taken from native forest or areas with minimal human interference. These samples were digested by the USEPA 3051A method, and the metals were measured by Inductively Coupled Plasma - Optic Emission Spectrometry (ICP-OES) or flame atomic absorption (FAA). The results showed that regional geochemical surveys are essential in establishing QRVs for heavy metals. For example, the QRV for the soils of Rio Grande do Norte were more restrictive than the QRVs adopted for other Brazilian states. Confirmation factorial analysis of the data was useful for obtaining more reliable QRVs and showed that for the state these values could be obtained from two replicates only per collection location. Thus, advance planning is essential in distribution of sampling locations so that the diverse geomorphological, pedological, and geological compartments of the state are represented.

Index terms: trace elements, soil contamination, soil pollution, environmental monitoring.

INTRODUÇÃO

Para o monitoramento 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 ser indispensável à construção de uma legislação voltada ao monitoramento e à intervenção legal compatível com a realidade local, de forma a se evitarem intervenções inadequadas que acabem em prejuízos financeiros e sociais (Baize & 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 determinada substância no solo e, desse modo, fornecer a base para a avaliação da sua qualidade (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 com base na análise de solos sob condição natural (sem nenhuma ou mínima interferência antrópica) e na análise de risco (Biondi et al., 2011b).

Diversos países possuem listas de valores orientadores definidas. A Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa nacional para avaliação de contaminação e estabelecimento de níveis de intervenção, considerando o solo em sua multifuncionalidade, ou seja, as funções de agricultura, ecologia, transporte e suprimento de água potável (Cetesb, 2001). Após a Holanda, vários países como China (Chen et al., 1991), Áustria, Polônia, Alemanha (Kabata-Pendias & Pendias, 2000), Inglaterra (McGrath & Zhao, 2006) e Itália (Bini et

al., 2011) formularam suas legislações para esse tema. No Brasil, a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) foi precursora em propor os valores orientadores para substâncias potencialmente tóxicas em solos (Cetesb, 2001).

Diante da extensão territorial do Brasil e sua diversidade geológica e pedológica, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), pela 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.

O Estado do Rio Grande do Norte tem passado nas últimas quatro décadas por um processo de reestruturação de suas cadeias de produção. A intensificação do crescimento industrial, da atividade petroleira e da exploração de minas, além da expansão de áreas agrícolas, e o crescimento populacional oriundo dessas atividades fazem parte dessa reestruturação. Portanto, trabalhos que asseguram a qualidade ambiental do solo e, conseqüentemente, a proteção à população são necessários. Nesse cenário, o trabalho objetivou estabelecer os VRQs para os metais Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V e Zn, de acordo com as exigências do Conama, visando auxiliar o órgão ambiental do Estado na formulação da legislação específica para o monitoramento desses elementos nos solos do Rio Grande do Norte.

MATERIAL E MÉTODOS

Os locais de amostragem foram 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. A partir dessa análise, foram selecionados as principais classes de solos e os contextos geológicos, aos quais as amostras de solo pertencem. Também foram considerados para essa amostragem o relevo e o clima, de forma que essas amostras abrangessem os compartimentos geomorfológicos, pedológicos e geológicos mais representativos do Estado. As principais classes de solo encontradas nessa região foram Argissolos, Latossolos, Cambissolos, Espodosolos, Luvissolos e Neossolos (Embrapa, 2006).

Foram selecionados 104 locais para coleta de solo. Cada ponto selecionado foi constituído por quatro repetições, sendo a repetição formada por quatro amostragens simples para formação de uma composta, totalizando 16 amostragens simples por local de coleta, perfazendo um universo amostral de 416 amostras de solo em todo o Estado. Essas amostras de solo foram coletadas utilizando trados confeccionados em aço inoxidável, na profundidade de 0-20 cm, em áreas de mata nativa e, quando não possível, em áreas com mínima influência antrópica. Os locais amostrados foram georreferenciados, sendo os dados plotados com auxílio de sistema de informação geográfica (SIG) ArcGis 9.3 (Figura 1). Os municípios, coordenadas geográficas, classes de solo, contextos geológicos e classes texturais dos solos estão informados no quadro 1.

Uma subamostra de 1,000 g de solo, proveniente de uma amostra de 5 cm³ macerada em almofariz de ágata e passada em peneira de 0,3 mm de abertura (ABNT n° 50), com malha de aço inoxidável, foi utilizada para a extração dos metais pelo método 3051A (USEPA, 1998). A abertura das amostras foi realizada em sistema fechado, forno de micro-ondas (Mars Xpress), por 8 min e 40 s na rampa de temperatura,

tempo necessário para atingir 175 °C, mantendo-se essa temperatura por mais 4 min e 30 s. Após resfriamento, as amostras foram vertidas para balões certificados (NBRISO/IEC) de 25 mL, sendo o volume dos balões completado com água ultrapura e os extratos filtrados em papel-filtro lento (Macherey Nagel®).

Os ácidos utilizados nas análises foram de elevada pureza (Merck p.a.) e todas as diluições e soluções foram preparadas com balões e pipetas certificados (NBR ISO/IEC), utilizando-se água ultrapura (Sistema Direct-Q 3 Millipore). Os extratos foram filtrados em papel-filtro quantitativo - faixa azul, filtração lenta (Macherey Nagel®). Para limpeza e descontaminação das vidrarias, essas foram mantidas em solução de ácido nítrico 5 % por 24 h e enxaguadas com água destilada.

Os elementos Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn foram determinados por espectrofotômetro de absorção atômica (AAAnalyst 800 Perkin Elmer) técnica de chama (ar-acetileno), enquanto Ag, Ba, Sb e V, pela ausência no laboratório de lâmpadas de absorção atômica; para esses elementos, determinaram-se por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer). Ferro e Mn, apesar de não fazerem parte da lista de elementos exigidos para solo, foram estudados por causa da importante correlação deles 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).

Os resultados analíticos foram avaliados por meio de métodos estatísticos univariados e técnicas multivariadas. O VRQ para cada metal (Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V e Zn) foi calculado com base

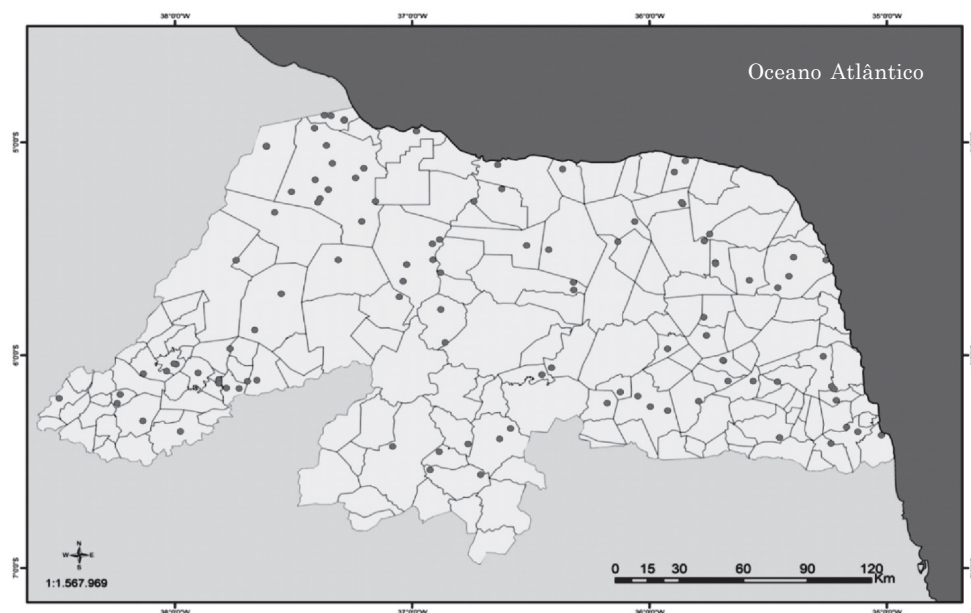


Figura 1. Distribuição dos locais de coleta de solo no Estado do Rio Grande do Norte.

Quadro 1. Municípios, coordenadas, classes de solos, contextos geológico e classes texturais das amostras de solo coletadas. Números ao lado de municípios indicam mais de um ponto de coleta

Município	Coordenada S/W	Classe de solo	Contexto geológico ⁽¹⁾	Classe textural ⁽²⁾
Baia Formosa	06°22'31"/ 35°01'23,2"	Neossolo Quartzarênico	SA	A
Canguaretama	06°21'33,3"/ 35°07'21,4"	Argissolo	SA	FAA
Pedro Velho	06°24'50"/ 35°14'07,7"	Neossolo Quartzarênico	SA	FA
Santo Antônio	06°23'11,2"/ 35°27'09,1"	NC ⁽³⁾	C	FA
Santa Cruz 1	06°14'27,5"/ 35°59'48,2"	NC	C	FA
Santa Cruz 2	06°15'34,9"/ 35°55'25,3"	NC	C	AF
Tangará	06°12'57"/ 35°47'36,4"	Neossolo Quartzarênico	C	A
Santa Cruz 3	06°11'31"/ 36°02'59,2"	NC	C	AF
Campo Redondo 1	06°10'21,4"/ 36°07'23,9"	NC	C	FA
Campo Redondo 2	06°13'29"/ 36°10'43,2"	Vertissolo	C	FA
Cerro Corá	06°03'29,5"/ 36°24'47,8"	Latossolo	C	A
Lagoa Nova	06°05'26,9"/ 36°27'13,3"	NC	C	AF
Acari 1	06°20'37,6"/ 36°35'10,0"	Neossolo Regolítico	C	FA
Acari 2	06°23'34,2"/ 36°37'55,7"	Neossolo Litólico	C	FA
Jardim do Seridó 1	06°33'40,8"/ 36°42'43,8"	Neossolo Litólico	C	AF
Jardim de Seridó 2	06°32'20,0"/ 36°55'30,6"	Luvissolo	C	FA
Cruzeta	06°25'00,2"/ 36°45'54,3"	Luvissolo	C	FA
São José de Mipibu	06°27'10,8"/ 36°53'11,4"	NC	C	FA
Caicó	06°25'43,2"/ 37°04'57,3"	NC	C	FA
Santana do Matos	05°56'23,5"/ 36°51'41,9"	Luvissolo	C	AF
São Rafael	05°47'05,7"/ 36°52'46,7"	Vertissolo	C	FA
Assú 1	05°33'05,9"/ 36°54'47,4"	Neossolo Quartzarênico	SA	A
Assú 2	05°28'34,6"/ 36°54'54,8"	Planossolo	SA	FAA
Assú 3	05°27'24,1"/ 36°53'05,0"	Neossolo Flúvico	SA	FAS
Ipanguaçu	05°36'41,7"/ 36°52'52,0"	Solo de várzea	SA	Ar
Assú 4	05°39'08,7"/ 37°02'18,4"	Latossolo Vermelho-Amarelo	SA	A
Assú 5	05°34'24,6"/ 37°01'25,6"	NC	SA	A
Mossoró 1	05°10'30,1"/ 37°24'33,5"	Argissolo	SA	FAA
Baraúna	05°02'21,7"/ 37°44'07,3"	NC	SC	FArg
Mossoró 2	05°05'55,1"/ 37°20'12"	Argissolo Amarelo	SA	A
Mossoró 3	05°0'52,8"/ 37°21'42,9"	Latossolo	SA	AF
Mossoró 4	04°56'00,2"/ 37°24'43,7"	Latossolo	SA	A
Mossoró 5	04°50'06,8"/ 37°20'12,5"	Neossolo Quartzarênico	SA	A
Mossoró 6	04°52'22"/ 37°22'12,9"	Neossolo Quartzarênico	SA	A
Mossoró 7	04°52'30"/ 37°20'32"	NC	SA	AF
Areia Branca 1	04°56'50,4"/ 36°58'56,4"	Cambissolo ou Argissolo	SA	A
Areia Branca 2	05°07'17,2"/ 37°12'15,7"	Luvissolo	SA	FAA
Mossoró 8	05°09'58,3"/ 37°14'19,2"	NC	SA	Ar
Mossoró 9	05°13'17,1"/ 37°21'14,1"	Planossolo	SC	Ar
Mossoró 10	05°15'49,4"/ 37°23'19,6"	Chernossolo	SC	Ar
Mossoró 12	05°16'55,4"/ 37°23'53,5"	Cambissolo	SC	AA
Caraúbas 1	05°42'39,1"/ 37°33'08,0"	Neossolo Regolítico	C	A
Caraúbas 2	05°52'53,3"/ 37°39'50,8"	Argissolo	C	A
Olho D'água Borges	05°58'07,9"/ 37°46'04,5"	Argissolo Vermelho	C	FA
Martins	06°04'56,2"/ 37°54'10,8"	Latossolo	C	AA
Lucrécia 1	06°06'45,1"/ 37°48'53,8"	Gleissolo	C	AF
Lucrécia 2	06°07'16,9"/ 37°48'54,4"	NC	C	FAA
Lucrécia 3	06°07'56,2"/ 37°48'53,9"	Argissolo Vermelho	C	FAA
Almino Afonso 1	06°09'19,6"/ 37°43'46,3"	Neossolo Litólico	C	FA
São José de Mipibu 1	06°00'18,9"/ 35°16'06,1"	Latossolo	SA	AF
São José de Mipibu 2	06°08'43,8"/ 35°13'59,5"	NC	SA	A
São José de Mipibu 3	06°09'30,2"/ 35°13'20,9"	NC	SA	A
Goianinha	06°20'15,2"/ 35°10'12,0"	NC	SA	A

Continua...

Quadro 1. Cont.

Município	Coordenada S/W	Classe de solo	Contexto geológico ⁽¹⁾	Classe textural ⁽²⁾
Ares	06°12'40,9"/ 35°12'47,7"	Latossolo	SA	A
Lagoa Salgada	06°07'26,5"/ 35°27'39,9"	Argissolo	C	AF
Januário Cicco	06°07'14,7"/ 35°33'47,6"	Argissolo	C	AF
Presidente Juscelino	06°07'14,1"/ 35°40'10,8"	Argissolo	C	A
Senador Elói de Souza 1	06°01'29,9"/ 35°41'19,6"	Argissolo	C	AF
Senador Elói de Souza 2	06°01'23,7"/ 35°41'27,6"	Neossolo regolítico	C	A
São Paulo Potengi	05°54'24,9"/ 35°45'36,4"	Argissolo	C	FA
Barcelona	05°58'09,1"/ 35°55'27,6"	Planossolo	C	F
Riachuelo	05°49'17,6"/ 35°46'16,4"	Planossolo	C	FAA
Touros	05°25'50,2"/ 35°44'48,2"	Neossolo Quartzarênico	SA	A
João Câmara 1	05°27'46,1"/ 35°46'09,8"	Vertissolo	SC	FArg
João Câmara 2	05°33'50,4"/ 35°43'22,1"	Planossolo	C	FA
João Câmara 3	05°34'13,2"/ 35°43'19,7"	NC	C	AF
Taipú	05°38'51,2"/ 35°34'46,8"	Planossolo	C	A
Ceará Mirim 1	05°40'57,3"/ 35°27'34,3"	Latossolo	SA	AF
Ceará Mirim 2	05°32'22,9"/ 35°23'35,3"	Latossolo	SA	A
Ceará Mirim 4	05°33'08,8"/ 35°15'23,9"	Neossolo Quartzarênico	SA	A
Ceará Mirim 3	05°37'42,2"/ 35°24'46,3"	Gleissolo	SA	AF
Parazinho 1	05°17'20,7"/ 35°51'36,2"	Argissolo Vermelho-Amarelo	SC	FAA
Parazinho 2	05°16'53,8"/ 35°51'54,2"	Argissolo Vermelho-Amarelo	SC	AF
Caiçara do Norte	05°08'19,4"/ 35°53'43,8"	Argissolo	SC	AF
Pedra Grande	05°05'15,2"/ 35°50'57,9"	Neossolo Quartzarênico	SC	A
Jandaíra	05°22'18,5"/ 36°03'46,8"	Cambissolo	SC	FAA
Lajes	05°27'59,6"/ 36°08'00,7"	Chernossolo ou Vertissolo	SC	MA
Guamaré	05°07'32,7"/ 36°21'59,3"	Neossolo	SA	A
Macau 1	05°06'21,3"/ 36°38'24,9"	Solos de Mangue	SC	FAA
Pendências 2	05°13'06,3"/ 36°37'22,2"	Argissolo (Salino)	SA	A
Pendências	05°16'35,4"/ 36°44'25,6"	Planossolo (Salino)	SA	F
Afonso Bezerra	05°29'02,7"/ 36°31'05,9"	Latossolo ou Argissolo	SA	FA
Pedro Avelino	05°30'15,3"/ 36°25'29,8"	Luvissolo ou Argissolo	C	A
Angicos 1	05°39'25,9"/ 36°19'15,5"	Luvissolo	C	AF
Angicos 2	05°41'35,1"/ 36°19'11,0"	Luvissolo	C	A
Parau	05°43'34,3"/ 37°03'18,3"	Planossolo	SA	FA
Upanema	05°33'06,9"/ 37°18'43,4"	Latossolo ou Argissolo	SA	FA
Serra do Mel 1	05°22'14,6"/ 37°12'46,0"	Chernossolo ou Vertissolo	SC	Ar
Serra do Mel 2	05°16'36,2"/ 37°09'19,4"	Latossolo	SC	A
Mossoró 11	05°13'53,1"/ 37°30'33,2"	Argissolo	SC	FAA
Governador Dix Sept				
Rosado	05°19'42,9"/ 37°34'47,6"	NC	SC	MA
Apodi	05°33'13,7"/ 37°44'32,2"	Cambissolo	SC	FArg
Portalegre 1	06°02'30,1"/ 37°59'41,1"	Latossolo	C	FAA
Portalegre 2	06°02'21,5"/ 38°00'15,4"	Plintossolo	C	FA
Francisco Dantas 1	06°04'25,6"/ 38°02'08,0"	Argissolo Vermelho-Amarelo	C	FA
Francisco Dantas 2	06°05'12,1"/ 38°08'00,2"	Planossolo	C	FA
São Miguel	06°12'07,9"/ 38°29'17,6"	Cambissolo	C	FA
Rafael Fernandes 1	06°11'02,0"/ 38°13'51,0"	Argissolo	C	FA
Rafael Fernandes 2	06°13'32,3"/ 38°14'36,9"	Luvissolo	C	FA
Marcelino Vieira	06°18'30,2"/ 38°08'07,5"	Argissolo	C	FA
Alexandria	06°21'28,1"/ 37°58'38,1"	Argissolo	C	AF
Almino Afonso 2	06°09'13,2"/ 37°47'01,0"	Argissolo	C	FA
Patu 1	06°07'00,9"/ 37°39'17,3"	Argissolo (Cinza)	C	AF
Almino Afonso 3	06°07'19,3"/ 37°41'40,2"	Argissolo	C	FA

⁽¹⁾ C: cristalino, SA: sedimentar arenoso, SC= sedimentar calcário. ⁽²⁾ A: areia, AF: areia franca, F: franca, FA: franco-arenosa, FAZ: franco-argilossiltosa, FAA: franco-argiloarenosa, FArg: franco-argilosa, AA: argiloarenosa, Ar: argila, MA: muito argilosa.

⁽³⁾ NC: não classificado.

no percentil 75 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias, mediante a construção gráfica *boxplot*, conforme preconizado pelo Conama (2009). Procedimentos univariados (média, mediana, mínimo, máximo e desvio-padrão) foram utilizados para a caracterização química e física das amostras. Como técnica multivariada, foi utilizada a análise fatorial, em que os fatores com autovalores maiores que 1,0 foram extraídos por componentes principais; e os eixos fatoriais rotacionados, pelo método Varimax. Variáveis com valores de comunalidade menores que 0,50 foram consideradas, não tendo explicação suficiente (Hair Jr. et al., 2009). A análise de confirmação dos dados foi realizada a partir de uma segunda análise fatorial, utilizando duas repetições independentes da primeira análise e confrontando os resultados. Todas as análises estatísticas foram realizadas com uso do programa *Statistica 7*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Qualidade das análises para metais pesados

Os teores certificados dos metais da amostra de solo de referência são determinados por métodos que utilizam a ação combinada de ácidos, inclusive o fluorídrico, capaz de decompor os silicatos do solo, ou a partir de métodos não destrutivos, como fluorescência de raios-X; sendo assim, determinam os teores totais dos metais (NIST, 2002). Os valores definidos pelo método EPA 3051A fornecem o pseudototal dos metais no solo. Dessa forma, o NIST recomenda a comparação com as recuperações com base nos valores lixiviados (Biondi et al., 2011a).

As taxas de recuperação do solo certificado com base no lixiviado foram satisfatórias para todos os metais (Quadro 2). Apenas Cr e V evidenciaram valores superiores às taxas de recuperação por lixiviado. Esses resultados atestam a qualidade dos métodos utilizados na abertura das amostras e na dosagem dos metais pesados nos solos.

Utilização do percentil para definição dos VRQs

A resolução do Conama nº 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), essa é a escolha mais apropriada, pelo fato da determinação de os teores naturais terem sido realizados 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, Cr, Fe,

Sb e Zn (Quadro 3), subtendendo-se que a distribuição da concentração desses metais na camada superficial nos solos do RN foi menos homogênea. Isso significa que existem regiões com teores muito acima da média para esses elementos, sugerindo investigações individuais mais aprofundadas a respeito da origem de tais valores. Entretanto, pode-se inferir que os valores de Cd, Co, 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. Paye et al. (2010) consideraram o percentil 90 para o estabelecimento do VRQ no Estado do Espírito Santo e percebeu que o valor praticamente duplica em relação ao percentil 75, para a maioria dos metais analisados. Deve-se observar, entretanto, que esses autores utilizaram uma extração total (método EPA 3052) em suas amostras. Ao analisar as diferenças entre os percentis 75 e 90 (Quadro 3), verificou-se que se fosse adotado o percentil 90 para determinação dos VRQs do Rio Grande do Norte, esses seriam entre 23 a 48 % superiores aos valores obtidos pelo percentil 75.

Valores de Referência de Qualidade

O VRQ estabelecido para o Ni (19,84 mg kg⁻¹) (Quadro 3) 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); e 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). Comparativamente a esses mesmos Estados, o VRQ para Co (15,41 mg kg⁻¹) foi inferior apenas aos Estados de Mato Grosso e Rondônia (20,3 mg kg⁻¹).

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 2^a e 7^a colocação, respectivamente, os VRQs foram inferiores àqueles das outras regiões do país citadas anteriormente, como também ao P75 obtido por Rékási & Filep (2012), para os solos da Hungria. O VRQ para Cd (0,10 mg kg⁻¹) (Quadro 3) foi semelhante ao valor *background* de Beijing, China, de 0,119 mg kg⁻¹ (Chen et al., 2004) e da Antártida (0,17 mg kg⁻¹) (Lu et al., 2012).

Os VRQs determinados para os metais Cr, Cu e Zn foram inferiores à maioria dos valores relatados nas demais regiões do Brasil: São Paulo (40,0; 35,0; e 60,0 mg kg⁻¹) (Cetesb, 2001); Espírito Santo (54,13; 5,91; e 29,87 mg kg⁻¹) (Paye et al., 2010); Minas Gerais (75; 49; e 46,5 mg kg⁻¹) (COPAM, 2011) e Mato Grosso e Rondônia (39,4; 16,5; e 6,8 mg kg⁻¹) (Santos & Alleoni, 2012), respectivamente. Esses VRQs também ficaram abaixo do valor de referência proposto por Martinez-Lladó et al. (2008) para a Catalunha (Espanha) (83,6; 43,6; e 102 mg kg⁻¹), respectivamente.

Quadro 2. Recuperação dos metais pesados no solo de referência padrão 2709 - San Joaquin pelo método EPA 3051A

Metal	Valor		Recuperação		
	Determinado	Certificado ⁽¹⁾	Determinado ⁽²⁾	Por lixiviado ⁽³⁾	Determinado base lixiviado ⁽⁴⁾
	mg kg ⁻¹		%		
Ag	0,28 ± 0,04	0,41 ± 0,03	68	ND	ND
Ba	400,63 ± 30,58	968 ± 40	41	41	100
Cd	0,30 ± 0,01	0,38 ± 0,01	79	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
Fe	27997 ± 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
Sb	3,87 ± 1,59	7,9 ± 0,6	49	ND	ND
V	82,68 ± 0,81	112 ± 5	74	55	134
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) × 100. ⁽³⁾ % Recuperação por lixiviado = (mediana lixiviado (NIST)/valor certificado) × 100. ⁽⁴⁾ % Recuperação (determinado) base lixiviado = (recuperação determinado/recuperação por lixiviado) × 100. ND = valores não determinados pelo NIST (2002). Fonte: Bionde et al. (2011a)

Quadro 3. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Norte

Metal pesado	n (1)	n (2)	Percentil		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
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
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
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
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
Zn (mg kg ⁻¹)	394	22	23,85	42,44	17,98	12,31	53,80	13,68

n (1) total de amostras utilizadas para obter os VRQs; n (2) total de amostras retiradas a partir do *boxplot* como anômalos.

Para os metais Ba (58,91 mg kg⁻¹), Sb (0,18 mg kg⁻¹) e V (28,71 mg kg⁻¹) (Quadro 4), os VRQs do Rio Grande do Norte foram menores que aqueles definidos para São Paulo (75,0; <0,5; 275,0 mg kg⁻¹) (Cetesb, 2001), respectivamente. Em contrapartida, o VRQ de Ag (0,88 mg kg⁻¹) foi mais elevado que o obtido para Minas Gerais (<0,45 mg kg⁻¹) e São Paulo (0,25 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 classe de solo e metal analisado

(Tume et al., 2008; Bini et al., 2011). Esses resultados corroboram a ampla variação de VRQs, bem como a exigência do Conama em relação ao estabelecimento de VRQs próprios para cada Estado da Federação, para fins de monitoramento dos impactos ambientais, em razão da enorme extensão territorial e diversidade geológica, geomorfológica e pedológica do país.

Análise multivariada dos dados

Correlações significativas e positivas foram encontradas entre a maioria das variáveis analisadas (dados não apresentados). Essas correlações permitiriam averiguação dos dados mediante análise

multivariada. De acordo com Hair Jr. et al. (2009), para haver fatores verdadeiros, as variáveis devem apresentar número substancial de correlações maiores que 0,30.

A partir da análise fatorial por componente principal, foi possível obter três fatores (Quadro 4); a proporção acumulada desses expôs 82,89 % da variância total dos dados. O primeiro fator esclarece mais de 64 % da variância total, sendo caracterizado por cargas positivas para as variáveis Cr, Sb e V. Esse fator é dominado pelos metais que apresentam valência maior ou igual a 3 (Cr e V), juntamente com o Sb. Ainda nesse primeiro fator, destaque deve ser dado aos metais Cr e V, que, de acordo com a

classificação geoquímica dos elementos, são litófilos, com tendência a formar compostos oxigenados, como também silicatos, carbonatos e sulfatos. Assim, esse fator representa, provavelmente, os elementos controlados pelo material de origem. Bech et al. (2005), utilizando a mesma técnica multivariada, associaram as concentrações dos metais Cr, V, Ni, Ba e Cu ao material de origem. A relação entre esses metais é confirmada pela alta correlação ($p \leq 0,05$) observada entre o Cr com V e Sb ($r = 0,83$ e $0,63$, respectivamente).

O segundo fator explica aproximadamente 12 % da variância total e inclui Ag, Cd, Ni e Pb. Nesse grupo encontram-se alguns dos metais que mais

Quadro 4. Eixos fatoriais extraídos para os metais pesados, as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variâncias total e acumulada, comunalidade e análise fatorial de confirmação

Variável	Eixo fatorial ⁽¹⁾			Comunalidade
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	
		Carga fatorial ⁽²⁾		
Ag	0,0528	0,8998	0,1612	0,8124
Ba	0,1058	0,1353	0,9354	0,9045
Cd	0,1466	0,8666	0,2066	0,7725
Co	0,5037	0,4415	0,6079	0,8182
Cr	0,7932	0,4477	0,2945	0,6292
Cu	0,3986	0,5033	0,6584	0,8456
Ni	0,4916	0,6080	0,5096	0,5934
Pb	0,0412	0,7477	0,5013	0,5607
Sb	0,8948	-0,1663	0,1625	0,8007
V	0,6092	0,5444	0,3198	0,3712
Zn	0,3586	0,3991	0,7231	0,8108
Fe	0,5111	0,2501	0,6652	0,7663
Mn	0,4078	0,5592	0,5402	0,4790
Autovalor	8,3915	1,5170	0,8673	-
Variância total (%)	64,5497	11,6693	6,6712	-
Variância acumulada (%)	64,5497	76,2189	82,8901	-
		Análise fatorial de confirmação		
Ag	0,0728	0,9003	0,1722	0,8159
Ba	-0,0087	0,1140	0,9286	0,8755
Cd	0,1436	0,8597	0,2218	0,7597
Co	0,4040	0,3889	0,7178	0,8296
Cr	0,7532	0,4382	0,3742	0,5673
Cu	0,3573	0,4523	0,7275	0,8615
Ni	0,0208	0,7252	0,5407	0,5263
Pb	0,3986	0,5963	0,6008	0,8743
Sb	0,8903	-0,0822	0,1153	0,7927
V	0,5778	0,4853	0,4415	0,3338
Zn	0,3268	0,3562	0,7531	0,8007
Fe	0,4254	0,2156	0,7402	0,7753
Mn	0,3408	0,4882	0,6299	0,7512
Autovalor	8,3678	1,3688	0,9812	-
Variância total (%)	64,3676	10,5291	7,5474	-
Variância acumulada (%)	64,3676	74,8967	82,4441	-

⁽¹⁾ Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax. ⁽²⁾ Foram consideradas significativas as cargas fatoriais $\geq 0,60$.

causam problemas ambientais, como o Pb e o Cd, sugerindo possível influência antrópica. Já o terceiro foi significativo para os metais Ba, Co, Cu, Zn e Fe, estando incluso nele a maioria dos micronutrientes vegetais, como também um dos principais constituintes da litosfera, o Fe. De acordo com Sheng et al. (2012), esses elementos podem existir juntos no material de origem dos solos e serem liberados como produtos do intemperismo dessas rochas expostas.

Ao confrontar os dados da análise fatorial por componente principal (Quadro 4) com a análise fatorial de confirmação dos dados (Quadro 4), observou-se resposta satisfatória. Apenas as variáveis V e Pb apresentaram comportamentos diferentes daquelas encontradas na primeira análise, sendo Pb o que mais diferiu, reduzindo sua importância, e sendo deslocado do segundo para o terceiro fator. Isso sugere que a utilização de pequeno número de repetições pode não ser suficiente no estabelecimento do VRQs para esse metal. Entretanto, para os demais metais, de acordo com a análise de confirmação dos dados, um número de duas repetições seria suficiente para a determinação dos VRQs para o Estado do Rio Grande do Norte, o que é inferior ao número de 10 amostras estipuladas pela Resolução nº 420 do Conama. A carga do V permaneceu próxima a 0,60, no fator 1, apesar de sua não significância. De acordo com análise de validação dos dados, os VRQs determinados para o Rio Grande do Norte podem compor a base de dados do órgão ambiental com significativa e adequada confiabilidade.

CONCLUSÕES

1. Os Valores de Referência de Qualidade (VRQs) determinados para o Estado do Rio Grande do Norte, com base no percentil 75 %, foram os seguintes (mg kg⁻¹): Ag (0,88), Ba (58,91), Cd (0,10), Co (15,41), Cr (30,94), Cu (13,69), Ni (19,84), Pb (16,18), Sb (0,18), V (28,71) e Zn (23,85).

2. A análise fatorial de confirmação dos dados apresentou-se eficiente para obtenção de VRQs mais confiáveis. A partir desses resultados, verificou-se que os VRQs no Estado poderiam ter sido estabelecidos usando apenas duas repetições por local de coleta. Para isso, é primordial um planejamento prévio, de distribuição dos locais de amostragem, de maneira que os compartimentos geomorfológicos, pedológicos e geológicos mais representativos do Estado façam parte do banco de dados.

LITERATURA CITADA

ANGELIM, L.A.A.; MEDEIROS, V.C. & NESI, J.R. 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.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Disponível em: <<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. *Sci. Total Environ.*, 264:127-139, 2001.

BECH, J.; TUME, P.; LONGAN, L. & REVERTER, F. Baseline concentrations of trace elements in surface soils of the Torrelles and Sant Climent Municipal Districts (Catalonia, Spain). *Environ. Monit. Assess.*, 108:309-322, 2005.

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. Recife, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2010. 67p. (Tese de Doutorado)

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. *R. Bras. Ci. Solo*, 35:1057-1066, 2011a.

BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C.W.A. & FABRICIO NETA, A.B. Teores naturais de bário em solos de referência do Estado de Pernambuco. *R. Bras. Ci. Solo*, 35:1819-1826, 2011b.

BRASIL. Mistério da Agricultura. Mapa exploratório-reconhecimento de solos do Estado do Rio Grande do Norte. Recife, Sudene, 1968. (Mapa col. 94 × 84 cm - Esc. 1:500.000)

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO - CETESB. Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2001. 73p. (Série Relatórios Ambientais)

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y. & ADRIAN, D.C. Background concentrations of elements in soils of China. *Water Air Soil Pollut.*, 57/58:699-712, 1991.

CHEN, T.; ZHENG, Y.; CHEN, H. & ZHENG, G.D. Background concentration of soil heavy metals in Beijing. *Environ. Sci.*, 25:117-122, 2004.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL - COPAM. Deliberação Normativa Nº 166, de 29 de junho de 2011.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, 2006. 306p.

- HAIR Jr., J.F.; BLACK, W.C.; BABIN, B.J.; ANDERSON, R.E. & TATHAM, R.L. *Análise multivariada de dados*. 6.ed. Porto Alegre, Bookman, 2009. 688p.
- 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*, 59:279-304, 2005.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2000. 315p.
- LU, Z.; CAI, M.; WANG, J.; YANG, H. & HE, J. Baseline values for metals in soils on Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica: The extent of anthropogenic pollution. *Environ. Monit. Assess.*, 184:7013-7021, 2012.
- MARTINEZ-LLADÓ, X.; VILÀ, M.; MARTÍ, V.; ROVIRA, M.; DOMÈNECH, J.A. & PABLO, J. Trace element distribution in Topsoils in Catalonia: Background and reference values and relationship with regional geology. *Environ. Eng. Sci.*, 25/26:863-878, 2008.
- McGRATH, S.P. & ZHAO, F.J. *Ambient background metal concentrations for soils in England and Wales*. Environmental Agency, 2006. 31p. (Science Report SC050054)
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - NIST. *Standard Reference Materials -SRM 2709, 2710 and 2711 Addendum* Issue Date: 18 Jan. 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.
- RÉKÁSI, M. & FILEP, T. Fractions and background concentrations of potentially toxic elements in Hungarian surface soils. *Environ. Monit. Assess.*, 184:7461-7471, 2012.
- 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.*, 185:5737-5748, 2012.
- SHENG, J.; WANG, X.; GONG, P.; TIAN, L. & YAO, T. Heavy metals of the Tibetan top soils: Level, source, spatial distribution, temporal variation and risk assessment. *Environ. Sci. Pollut.* 19:3362-3370, 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.
- TUME, P.; BECH, J.; REVERTER, F.; LONGAN, L.; TUME, L. & SEPÚLVEDA, B. Concentration and distribution of twelve metals in Central Catalonia surface soils. *J. Geochem. Explor.*, 109:92-103, 2011.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. *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 jan. de 2013.