

Capítulo 3

Amostragem de solos para análise de metais pesados

*Heloisa Ferreira Filizola, Manoel Dornelas de Souza e
Marco Antônio Ferreira Gomes*

A presença de metais pesados, definidos como os elementos químicos com densidade maior que 5g cm^{-3} , em fertilizantes e corretivos tem sido objeto de muitos estudos devido ao fato destes elementos permanecerem no solo por um tempo indefinido e, dessa forma, causar perigo à saúde humana ou animal ao entrarem na cadeia alimentar, ou de serem carregados por enxurradas para as águas superficiais ou, ainda, lixiviados para a água subterrânea.

Embora a solubilidade dos metais pesados dependa da forma em que esses se encontrem no solo, o pH é uma das características do solo que mais afeta a solubilidade. A medida que o pH aumenta, a solubilidade do Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn e do Cr, no estado de oxidação III, diminui, enquanto que As, Mo e Se tornam-se solúveis (BERTON, 2000).

Em geral os metais pesados encontrados nos fertilizantes e corretivos são: Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Mercúrio (Hg), Estanho (Sn) e Zinco (Zn). Entre estes, deve-se ressaltar que alguns são essenciais às plantas (Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn), às bactérias fixadoras de nitrogênio (Co) e aos animais (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn).

Apesar da possibilidade de mobilização dos metais no perfil dos solos, normalmente os maiores teores são encontrados nos horizontes superficiais, nos quais também ocorre maior acúmulo de matéria orgânica, o que possibilita a formação de quelatos, imobilizando-os.

Solos submetidos a cultivos intensivos, por longos períodos de tempo, tendem a apresentar níveis mais elevados de metais pesados,

especialmente em regiões de agricultura baseada em técnicas modernas e sem restrições econômicas, já que as formulações NPK e as diversas formas de fosfato são importantes fornecedores de metais pesados (Tabela 1).

Tabela 1. Teores de alguns metais pesados em corretivos e fertilizantes

Metal	Quantidade mínima ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Quantidade máxima ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cádmio	2,4	51,9
Chumbo	17,9	2817
Níquel	8	3300

Adaptada de Amaral Sobrinho et al. (1992).

A quantidade de metais pesados no solo sem interferência antropogênica resulta do teor destes na rocha de origem e do grau de intemperização que esse material sofreu (Tabela 2).

Tabela 2. Teores de metais naturalmente presentes nos solos no Estado de São Paulo.

Solos avaliados: Latossolos Vermelhos, Latossolos Vermelho-Amarelos, Nitossolos Vermelhos, Argissolos Vermelhos, Argissolos Vermelho-Amarelos, Gleissolos, Neossolos Quartzarênicos, Neossolos Flúvicos, Neossolos Litólicos, Organossolos Háplicos, Cambissolos e Espodossolos

Metal	Concentração (mg kg^{-1} de solo)		Nº de amostras
	Mínimo	Máximo	
Antimônio	< 25	< 25	54
Arsênio	< 0,20	17,60	84
Bário	5	223	84
Cádmio	< 0,50	< 0,50	54
Chumbo	< 5	23,5	84
Cobalto	< 7,5	65	54
Cobre	3	393	84
Cromo	2,2	172,5	81
Ferro	500	198.500	84
Manganês	5	2.330	84
Mercúrio	< 0,02	0,08	84
Molibdênio	< 25	< 25	54
Níquel	1,55	73,5	84
Prata	< 0,5	15,4	53
Vanádio	< 85	818	54
Selênio	< 0,20	0,56	54
Zinco	1,5	200	84

Adaptada de: Casarini et al. (2001)

Amostragem de solos para análise de metais pesados

A CETESB em seu "Relatório de estabelecimento de valores orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo" (CASARINI et al., 2001) propõe valores de alerta (Tabela 3) com base em risco e no conceito de prevenção à contaminação, de modo a evitar que o solo transforme-se em área contaminada. Sua função é a de orientar a aplicação de insumos agrícolas, de lodo de estação de tratamento e avaliação de fonte de contaminação por deposição atmosférica de material particulado (ex.: chumbo secundário), entre outros.

O valor de alerta (Tabela 3) indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos e águas subterrâneas e, quando excedido, há um potencial poluidor para esses meios, devendo ser exigido um monitoramento, efetuando-se um diagnóstico de qualidade, identificando-se e controlando-se as possíveis fontes de contaminação, de modo a cessar o aporte de poluentes. Elevadas concentrações de metais podem ser encontradas naturalmente em casos específicos, representando uma anomalia natural do solo (Tabela 2).

Tabela 3. Valores de alerta para metais pesados em solo

Metal	Valores de alerta (mg kg ⁻¹ de solo)	Metal	Valores de alerta (mg kg ⁻¹ de solo)
Antimônio	2,0	Cromo	75
Arsênio	15	Mercúrio	0,5
Bário	150	Molibdênio	30
Cádmio	3	Níquel	30
Chumbo	100	Prata	2
Cobalto	25	Selênio	5
Cobre	60	Zinco	300

Adaptada de: Casarini et al. (2001)

3.1. Como Amostrar

Para se obter amostras representativas é necessário levar em consideração que existe uma grande variedade de condições sob as quais as amostras serão coletadas; deste modo torna-se difícil estabelecer um procedimento que seja aceito e ideal em todas as situações. Assim, vamos analisar algumas situações e discutir a melhor forma de planejar e executar a amostragem.

3.1.1. Uso contínuo de fertilizantes

Se o uso de fertilizantes tipo NPK ou fosfatado, em solos argilosos, for superior a 20 anos, o ideal é que a coleta seja feita em duas profundidades, 0-10cm e 80-100cm, principalmente para a detecção do Cd que tem mobilidade alta. A escolha de 80 a 100cm como profundidade fixa da camada de subsuperfície tem como base os estudos preliminares, desenvolvidos no Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), em solos tipo latossolos (OLIVEIRA & PRADO, 1987). Assim é possível a quantificação dos metais pesados presentes no solo e avaliação da lixiviação dos mesmos. Se o uso é recente (< 10 anos), basta uma coleta de 0-10cm.

Em solos de textura média e arenosos, a coleta deverá ser feita nas duas profundidades citadas acima, já que estes solos favorecem a lixiviação.

A U. S. Environmental Protection Agency – EPA - (1996) define a espessura de dois centímetros de solos como aquela onde a contaminação ocorre predominantemente, mas por causa das perturbações induzidas pela aração e gradagem, há necessidade de coleta de amostras abaixo de dois centímetros de profundidade.

3.1.2. O uso contínuo de lodo de esgoto

Embora contenham quantidades consideráveis de nutrientes, os lodos de esgoto contêm também metais pesados que são potencialmente tóxicos às plantas, animais e ao homem (MORTVEDT, 1996). A periculosidade desses metais deve-se ao fato de substituírem outros metais constituintes das enzimas necessárias às atividades metabólicas dos seres vivos, prejudicando ou mesmo suprimindo sua função vital (LAGERWERFF, 1972). Adicionados ao solo junto com o lodo, esses metais podem acumular-se no solo e passar para a cadeia alimentar.

Além do risco de contaminação do solo, das plantas e dos animais, os metais pesados contidos no lodo podem sofrer movimentação no perfil dos solos mediante processos físico-químicos ou biológicos, oferecendo risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais (McBRIDE et al., 1997).

Amostragem de solos para análise de metais pesados

Indicação nesse sentido é dada por resultados citados por McBride et al. (1997), que mostram contaminação da água de poços com cádmio em áreas que receberam lodo de esgoto por longo tempo. Segundo Mortvedt (1996), taxas de aplicação anuais de lodo e cargas máximas permitidas nos solos devem integrar os conhecimentos das características do lodo e dos solos onde serão aplicados, bem como das culturas a serem plantadas nessas áreas. Nos países onde o uso agrônômico de lodo de esgoto já é comum, foram estabelecidos critérios de aplicação em áreas agrícolas. Segundo esses critérios a dose máxima de aplicação anual é ditada em geral pelo teor de N ou P do lodo, pela exigência nutricional da cultura para tais elementos e pelo metal pesado que estiver em teor total mais elevado, sendo que o período de aplicação, em anos, é ditado pelas quantidades de metais pesados neles contidos.

No Brasil, as pesquisas sobre o uso de lodo de esgoto na agricultura desenvolvidas até o momento estiveram voltadas para a avaliação da eficiência agrônômica desses produtos, tendo-se constatado, em geral, sua efetividade no aumento de produtividade das culturas e como fornecedor de nutrientes para as plantas (GUIMARÃES et al., 1982; GUSHI et al., 1982; BETTIOL et al., 1983; BOARETTO, 1986; SILVA, 1995). O efeito de sua aplicação em áreas agrícolas, em relação ao seu potencial de contaminação do solo, das águas e das plantas com metais pesados, ainda é pouco conhecido. Também as formas químicas que os metais pesados contidos nos lodos assumem, a partir do momento que aportam ao solo, são ainda pouco estudadas nas condições edafoclimáticas dos trópicos. Este é um aspecto importante do uso agrônômico do lodo de esgoto, pois o movimento dos metais pesados no sistema solo-água-planta, está ligado às relações de equilíbrio entre as formas químicas encontradas no solo após a adição desses materiais.

Independente de condições edafoclimáticas, os metais pesados encontram-se no solo sob diversas formas: adsorvidos eletrostaticamente e especificamente, participando de reações de precipitação-dissolução, formando complexos com a matéria orgânica, e na solução do solo (SPOSITO, 1989). Resultados de diversos trabalhos conduzidos em regiões de clima temperado indicam que as formas químicas de alguns metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto modificam-se com o tempo, sugerindo concomitante alteração na sua

solubilidade e mobilidade no sistema solo-água-planta e na disponibilidade para as plantas (SILVEIRA & SUMMERS, 1977; KORCAK & FANNING, 1978; MCGRATH & CEGARRA, 1992; MCBRIDE, 1995). Chang et al. (1982), Sing & Narvall (1984), Chu & Wong (1987), McLean et al. (1987) e Rappaport et al. (1987) mostram aumentos nos teores de metais pesados no solo e nas plantas cultivadas em solos tratados com lodo de esgoto. Esses metais podem permanecer no solo por longo tempo e apresentar efeitos residuais nas plantas cultivadas. McBride et al. (1997), avaliando o comportamento de metais pesados em área de solo argilo-siltoso, tratado com 240 t/ha de lodo de esgoto há quinze anos, verificaram que Cd e Zn remanescentes na camada arável, após esse período encontravam-se ainda em formas disponíveis e provocaram fitotoxicidade em plantas de milho. Os autores observaram evidências de lixiviação de Cd, Zn, Cu e Hg da camada arável do solo. Brown et al. (1997) também verificaram movimento de metais pesados no perfil do solo, mas somente com doses elevadas de lodo, ou com lodos com altas concentrações de metais pesados. Segundo os autores, não há indicação de que os metais pesados se movimentem no perfil do solo em áreas que recebam doses adequadas de lodo.

Os lagos e reservatórios constituem ambientes de deposição para os metais pesados. A forma de transporte desses elementos é, principalmente, particulada, no caso de contaminação originada de áreas agrícolas (ESTEVES, 1983). A relação entre a concentração de metais pesados nos sedimentos e dissolvido na água pode chegar à ordem de 1900 vezes, como observaram Esteves & Tolentino (1986) em represas de São Paulo. Devido ao efeito de acumulação na cadeia trófica, mesmo pequenas concentrações de metais pesados na água podem originar efeitos tóxicos nas comunidades bióticas, e por conseguinte, atingir o homem caso este venha a utilizar estes recursos.

3.2. Locais de amostragem

Como nas áreas agrícolas, a presença de metais pesados está ligada ao uso de fertilizantes, pode-se escolher entre amostrar a área inteira, ou partes desta, se a mesma for homogênea. A escolha dos locais de amostragem pode ser por tipo de solo ou independente do tipo de solo.

Amostragem de solos para análise de metais pesados

Por tipo de solo: Delimitada a área abrangida por cada tipo de solo, a coleta das amostras poderá ser feita a partir de uma grade de pontos, ou por caminhamento aleatório ou em ziguezague dentro da área. O número de pontos de coleta geralmente é fornecido pela estatística, pois estes estão condicionados ao tamanho da área a ser avaliada e do tipo de trabalho a ser executado. Assim, uma área muito grande necessitará de mais pontos que uma área pequena (Fig. 1).

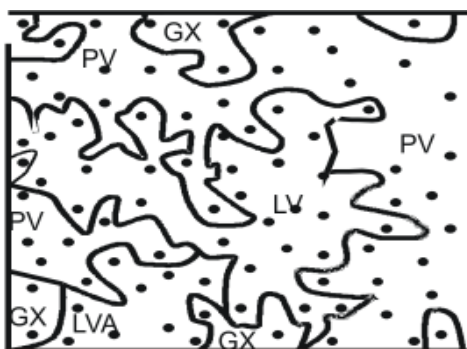


Fig. 1. Amostragem aleatória por tipo de solos.

Independente do tipo de solo: Neste caso a área a ser avaliada, é repartida em parcelas e subparcelas formando uma grade dentro das quais as amostras ou subamostras são coletadas.

3.3. Frequência da amostragem

A frequência da amostragem para a avaliação dos metais pesados no solo é dependente do tipo de trabalho que está sendo desenvolvido e dos níveis encontrados. Estes níveis variam de país para país e também conforme o uso do solo, estando subdivididos em nível de referência (R), nível de alerta (A) e nível de intervenção (I), conforme proposição da Casarini et al. (2001), fundamentada na metodologia desenvolvida pelo Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda (VROM, 1988 e 1994).

- nível de referência ou valor de referência de qualidade – R – indica o nível de qualidade para um solo considerado limpo.
- nível de alerta ou valor de alerta – A – indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos, com caráter preventivo e quando excedido, requer monitoramento, identificação das fontes de poluição e seu controle.
- nível de intervenção ou valor de intervenção – I – indica o limite de contaminação acima do qual, existe risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana, havendo necessidade de uma ação imediata na área, a qual inclui uma investigação detalhada e a adoção de medidas emergenciais, visando a minimização das vias de exposição como a restrição do acesso de pessoas à área e suspensão do consumo de água subterrânea (CASARINI et al., 2001).

No caso de serem encontrados valores acima do nível de alerta (A), a fonte de contaminação deve ser identificada e interrompida. Após esta etapa, coletas periódicas de seis meses a um ano permitirão que seja observado o decréscimo ou a manutenção dos valores encontrados, já que os metais pesados têm comportamentos diferenciados devido às suas características (solubilidade em água, coeficiente de desorção (K_d), forma de complexação), e às medidas de descontaminação, caso estas sejam tomadas.

Quando os valores encontrados estão acima do nível de intervenção, o monitoramento da área deverá ser feito em função das medidas tomadas para a descontaminação da área. Neste caso, a frequência da amostragem é dependente das técnicas descontaminantes adotadas.

Referências

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. de; VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, n.2, p.271-276, 1992.

BERTON, R.S. Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, A.O. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. 312p.

Amostragem de solos para análise de metais pesados

BETTIOL, W.; CARVALHO, P.C.T.; FRANCO, B.J.D. Utilização do lodo de esgoto como fertilizante. **O Solo**, v.75, n.1, p.44-54, 1983.

BOARETTO, A.E. (Coord.). **Uso do lodo de esgoto como fertilizante**. Botucatu: FINEP, 1986. 185p.

BROWN, S.; CHANEY, R.; ANGLE, J.S. Subsurface liming and metal movement in soils amended with lime-stabilized biosolids. **Journal of Environmental Quality**, v.26, p.724-732, 1997.

CASARINI, D.C.P.; DIAS, C. L.; LEMOS, M.M.G. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 246p.

CHANG, A. C.; PAGE, A.L.; WARNECK, J.E.; JOHANSON, J.B. Effects of sludge application on the Cd, Pb and Zn levels of selected vegetable plants. **Hilgardia**, v.50, p.7-14, 1982.

CHU, L.M.; WONG, M.H. Heavy metal contents of vegetable crops treated with refuse compost and sewage sludge. **Plant and Soil**, v.103, n.2, p.191-197, 1987.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Soil screening guidance: user's guide**. Washington, DC : EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996. 39p. + Apêndices. (EPA/540/R-95/018).

ESTEVEZ, F.A. Levels of phosphate, calcium, magnesium and organic matter in the sediments of some Brazilian reservoir and implications for the metabolism of the ecosystem. **Archives of Hydrobiology**, v.96, p.129-138, 1983.

ESTEVEZ, F.A.; TOLENTINO, M. Identificação e caracterização de alguns grupos de represas do Estado de São Paulo, com base na composição química dos seus sedimentos. **Ciência e Cultura**, v.38, p.540-545, 1986.

GUIMARÃES, C.R.B.; BOARETTO, A.E.; NAKAGAWA, J. Utilização do lodo de esgoto em comparação com fertilizantes químicos feijão irrigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS, 2., 1982, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: ESALQ, 1982. p.216-218.

GUSHI, R.S.; BOARETTO, A.E.; NAKAGAWA, J. Utilização do lodo de esgoto em comparação com fertilizantes químicos – feijão não irrigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS, 2., 1982, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: ESALQ, 1982. p.214-216.

KORCAK, R.F.; FANNING, D.S. Extractability of Cd, Cu, Ni and Zn by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels. **Journal of Environmental Quality**, v.7, n.4, p.506-512, 1978.

LAGERWERFF, J.V. Lead, mercury and cadmium as environmental contaminants. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1972. p.593-628.

McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective? **Journal of Environmental Quality**, v.24, p.5-18, 1995.

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, 1997.

McGRATH, S.P.; CEGARRA, J. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. **Journal of Soil Science**, v.43, n.2, p.313-321, 1992.

McLEAN, K.S.; ROBINSON, A.R.; MACCONELL, H.M. The effect of sewage-sludge on the heavy metal content of soils and plant tissue. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.18, n.11, p.1303-1316, 1987.

MORTVEDT, J.J. Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers. **Fertilizer Research**, v.43, p.55-61, 1996.

OLIVEIRA, J.B. de; PRADO, H. do. **Levantamento pedológico semidetalhado do Estado de São Paulo**: quadrícula de Ribeirão Preto; II. Memorial Descritivo. Campinas: Instituto Agrônomo, 1987. 133p. (Boletim, 7).

Amostragem de solos para análise de metais pesados

RAPPAPORT, B.D.; MARTENS, D.C.; RENEAU, R.B.; SIMPSON, T.W. Metal accumulation in corn and barley grown on a sludge-amended Typic Ochraqualf. **Journal of Environmental Quality**, v. 16, n.1, p.29-33, 1987.

SILVA, F.C. **Uso agronômico de lodo de esgoto**: efeitos em fertilidade do solo e qualidade da cana-de-açúcar. 1995. 154p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

SILVEIRA, D.J.; SOMMERS, L.E. Extractability of copper, zinc, cadmium, and lead in soils incubated with sewage sludge. **Journal of Environmental Quality**, v.6, n.1, p.47-52, 1977.

SINGH, B.R.; NARWALL, R.P. Plant availability of heavy metals in a sludge-treated soil: II. Metal extractability compared with plant metal uptake. **Journal of Environmental Quality**, v. 13, n.3, p.344-349, 1984.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 234p.

VROM. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. **Premises for risk management**: annex to the Dutch Environmental Policy Plan. The Hague : Lower House, 1988. (session 1988-1989).

VROM. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. **Intervention values and target values**: soil quality standads. The Hague: VROM, 1994, 19p. (DBO/07494013).

