

# TEORES DE METAIS EM SOLOS: O MEU 4,2 É IGUAL AO SEU 4,2?<sup>1</sup>

Daniel Vidal Pérez, Fernanda Tourinho Santos e Antonio Carlos Saraiva da Costa

Reconhecida a necessidade de estabelecer valores de referência para os metais traço, sejam eles micronutrientes ou potencialmente tóxicos, no Brasil, é fundamental uniformizar as metodologias de coleta, preparo de amostra e análise de solo, que devem ser estabelecidas com base em uma proposta de trabalho nacional.

Com respeito aos métodos analíticos, extrações consideradas “totais” produzem poucas informações úteis, já que os efeitos ecotoxicológicos de um elemento químico, assim como o seu comportamento ambiental (transporte, reatividade, mobilidade, etc.), dependem totalmente da sua forma química (Quevauviller, 1998; Kot & Namiesnik, 2000).

Métodos considerados “pseudototais” permitem determinar a influência antropogênica e, por isso, podem ser usados no monitoramento ambiental (Scancar et al., 2000; Alloway, 2012). Contudo, se não for eleita uma só metodologia analítica, voltar-se-á à questão da consolidação do banco de dados.

No Brasil, a Resolução nº 420 do Conama, de 28/12/2009, “dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas”. Nela, são minimamente definidos os critérios de amostragem

e claramente definidos os métodos de extração e determinação de dezenas de elementos químicos considerados tóxicos ou potencialmente tóxicos, no solo e em águas subterrâneas.

No entanto, já no Anexo 1, Item 3, observa-se uma certa permissividade por se aceitar dois tipos de metodologias de extração das substâncias inorgânicas das amostras: a USEPA 3050 ou USEPA 3051 em suas atualizações, respectivamente, USEPA 3050B ou USEPA 3051A. A primeira baseia-se em extração em sistema aberto (chapa aquecimento, micro-ondas aberto, bloco digestor) e a segunda em sistema fechado (micro-ondas). É claro que os elementos voláteis, como o Sb, serão alvo de problemas analíticos ao se

<sup>1</sup>Baseado no título do artigo de Hbibert (2006): *Metrological traceability: I make it 42; you make it 42; but is it the same 42? Accred. Qual. Assur.* 11: 543-549.

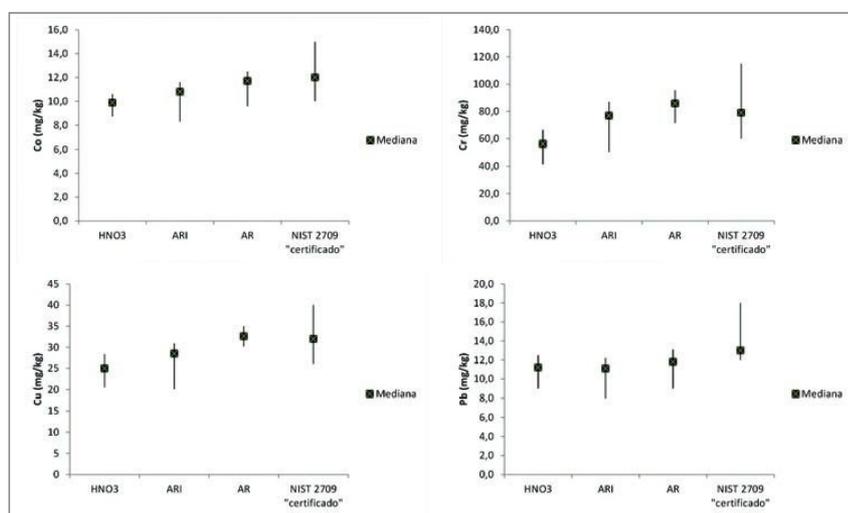


Figura 1) Resultados da extração de Co, Cr, Cu e Pb para a amostra NIST 2709 (San Joaquin). As barras indicam o máximo e mínimo. Foram realizadas nove replicatas independentes

comparar as duas formas de extração. Entretanto, em função das nítidas vantagens do uso do micro-ondas, vamos considerar, no presente texto, somente a metodologia EPA 3051A.

Atenhamo-nos somente aos principais passos da extração: a) usar até 0,5 g de amostra seca; b) adicionar 10 mL HNO<sub>3</sub>, ou, alternativamente, adicionar 9 mL HNO<sub>3</sub> e 3 mL HCl (aqui reconhecida como a Água Régia Invertida-ARI); c) a temperatura deve chegar a  $175 \pm 5$  °C em  $5,5 \pm 0,25$  min e ser mantida por 4,5 min. Como o meu colega da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), professor Germano Melo Jr., já questionava em nossos dias do grupo de trabalho da resolução Conama de áreas contaminadas, a possibilidade do uso de dois tipos de extratores pela EPA 3051A poderia produzir resultados diferentes? E a dúvida virou uma pergunta que não se calou.

Além disso, em função do extenso uso de Água Régia (HCl:HNO<sub>3</sub> na relação 3:1) em diversos trabalhos de geoquímica de solo publicados antes

da Resolução 420/2009 do Conama, notadamente no trabalho pioneiro da Cetesb que deu origem à discussão da resolução 420/2009 do Conama (Cetesb, 2001), vários colegas também questionaram a possibilidade dos dois diferentes métodos produzirem resultados similares.

Desta forma, nos dispomos a avaliar as discrepâncias na determinação dos vários elementos inorgânicos descritos na legislação Conama, excetuando o Hg, utilizando as duas variações da metodologia EPA 3051A (HNO<sub>3</sub> e ARI) e a metodologia de extração de Água Régia (AR) em micro-ondas prevista pela Norma ISO/DIS 12914. Para isso, aplicaram-se duas abordagens. Primeiramente, utilizaram-se as amostras certificadas de referência NIST 2709 e a BCR 141R, além de duas amostras de solo concebidas com base na preparação de amostras para certificação, preparadas pelo grupo de pesquisa da Universidade Federal Rural do Pernambuco (UFRPE), chamadas de Frevo 1 e Frevo 2. Depois, estendeu-se o mesmo trabalho para

amostras de solo coletadas nos estados de Mato Grosso do Sul e do Paraná.

Em princípio, conforme discutido durante a reunião, as amostras de solo da NIST não são certificadas para a extração EPA 3051A, mas sim para a extração total. Alguns dos laboratórios que participaram da certificação dos valores totais resolveram fazer um exercício a respeito dessa extração produzindo, na melhor das hipóteses, um intervalo de valores extraídos. Nesse sentido, a extração com Água Régia conta com um grande aliado. Algumas amostras de solo do BCR foram certificadas para esse tipo de extração, havendo, claramente, um intervalo de confiança que auxilia o analista na avaliação da qualidade de seu procedimento de extração.

A figura 1 indica os resultados obtidos para os elementos Co, Cr, Cu e Pb pela extração da amostra NIST 2709 (San Joaquin Soil). As barras representam a variação máxima e mínima obtidas ao redor da mediana. Pode verifi-

car-se, de modo geral, que todas as três extrações testadas (HNO<sub>3</sub>, ARI e AR) têm seus resultados parcialmente coincidentes com o intervalo de valores de extração indicado no certificado da amostra, embora esses valores não sejam “certificados”.

No entanto, utilizando-se da ferramenta estatística, no caso a análise de variância e o teste de Tukey para médias (P < 0,05), verifica-se que os métodos produzem resultados significativamente diferentes (Tabela 1). Nesse contexto, vale observar que, no caso dos elementos Cr, Co e Pb, o método da AR e ARI produzem resultados similares. No entanto, para Cu, o mesmo não se verifica. E a extração com HNO<sub>3</sub>, normalmente, produz resultados significativamente menores que a AR, exceto no caso do Pb, único dos elementos analisados a apresentar resultados similares entre as três metodologias.

**TABELA 1) TESTE DE MÉDIAS (TUKEY A 5%) PARA OS RESULTADOS DA EXTRAÇÃO DE Co, Cr, Cu e Pb PARA A AMOSTRA NIST 2709 (SAN JOAQUIN), FREVO 1 E FREVO 2**

	HNO <sub>3</sub>	ARI	AR
NIST 2709			
Cr	56,08 b	74,98 a	81,61 a
Co	9,68 b	10,43 ab	11,00 a
Cu	24,66 b	27,23 b	32,34 a
Pb	10,70 a	10,52 a	10,93 a
Frevo 1			
Cr	2,22 c	2,87 b	5,10 a
Co	0,04 b	0,05 b	0,12 a
Cu	1,68 a	1,98 a	2,06 a
Pb	1,78 b	2,13 b	3,14 a
Frevo 2			
Cr	63,79 b	64,62 b	98,80 a
Co	4,59 c	7,32 b	13,11 a
Cu	22,43 c	28,24 b	40,18 a
Pb	8,61 b	10,63 a	10,63 a

Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa pelo teste de Tukey (P < 0,05).  
AR = Água Régia; ARI = Água Régia Invertida

Mais interessante do que isso, porém, é constatar que essa diferença varia de acordo com a matriz, ou seja, com o tipo de solo. A amostra Frevo 1 (Tabela 1), ao contrário da NIST 2709, apresenta resultados de AR significativamente superiores ao do ARI para os elementos Cr, Co e Pb, e apenas os teores de Cu têm resultados similares entre as três metodologias. A amostra Frevo 2 (tabela 1) apresenta resultados de AR significativamente superiores aos do ARI para os elementos Cr, Co e Cu, mas não com respeito ao Pb. As duas variações da metodologia EPA 3051A produzem resultados similares para todos os quatro elementos analisados somente para a amostra NIST 2709. Ou seja, não há um padrão nas diferenças encontradas entre os métodos.

Mas como será que os três métodos de extração seriam aplicadas em amostras de análise de rotina em

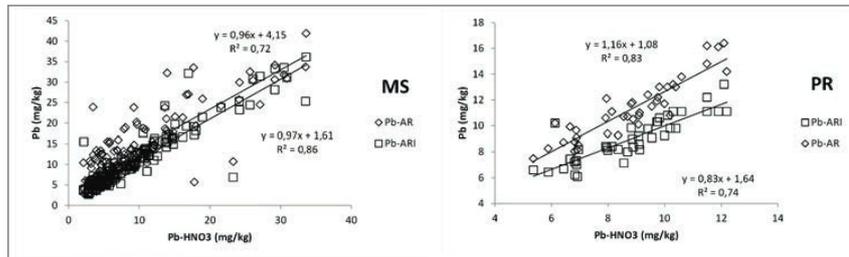


Figura 2) Gráfico de regressão entre o Pb extraído por HNO<sub>3</sub> e o Pb extraído por Água Régia (AR) e Água Régia Invertida (ARI) para solos do estado do Mato Grosso do Sul (n = 153) e do Paraná (n = 40)

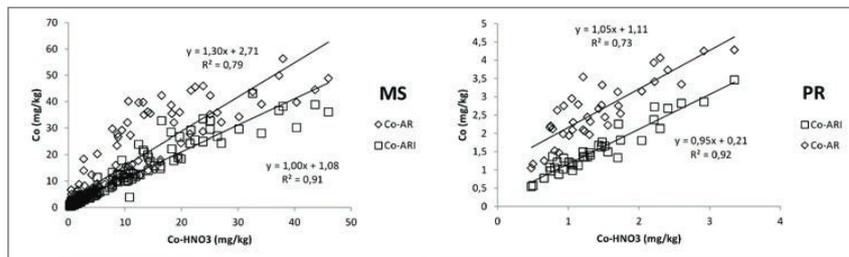


Figura 3) Gráfico de regressão entre o Co extraído por HNO<sub>3</sub> e por Água Régia (AR), e Água Régia Invertida (ARI) para solos do estado do Mato Grosso do Sul (n = 153) e do Paraná (n = 38)

estados com diferentes origens geológicas?

Nesse caso, a abordagem estatística aplicada será a regressão linear, conforme sugerem Miller & Miller (1993). A hipótese nula buscada para que dois métodos sejam considerados similares é que o coeficiente angular não difira de 1 e que o linear não difira de zero. Para isso, calculam-se dois intervalos de confiança para os respectivos coeficientes. O programa Excel® do pacote Office® da Microsoft realiza esse cálculo.

Em nenhuma das situações estudadas para as amostras do Mato Grosso do Sul, a hipótese nula foi aplicada (dados não apresentados). Ou seja, nenhum dos três métodos pode ser considerado estatisticamente similar no que diz respeito aos resultados de Pb, Cu, Co e Cr. Com relação aos solos do Paraná, ao contrário, encontraram-se similitudes estatísticas nos casos do Co, comparando-se, entre si, as duas extrações EPA ( $\text{HNO}_3$  x ARI) e a extração ARI x AR, e no caso do Pb, comparando a extração  $\text{HNO}_3$  x AR (Figuras 2 e 3).

Já foi demonstrado anteriormente que os três métodos de extração ( $\text{HNO}_3$ , ARI e AR) não produzem resultados similares, mas a extração por AR geralmente produz resultados superiores. Vale a pena enfatizar os riscos de se utilizar dados obtidos pelos diferentes tipos de extração na determinação de Valores de Referência de Qualidade (VRQ).

Dessa forma, a tabela 2 apresenta um esboço do que seriam os valores de VRQ calculados com base nas três extrações testadas.

Inicialmente, observa-se que, independentemente do percentil, os valores de VRQ são mais elevados na extração AR, seguida da ARI e, por fim, da  $\text{HNO}_3$ , sendo que a diferença é superior a 40 % entre o menor e maior valor. Outro ponto digno de nota são as discrepâncias observadas entre o VRQ e o Valor de Prevenção (VP), ou seja,  $\text{VRQ} > \text{VP}$ . Elas ocorrem para o Co, no caso do percentil 90, nas extrações ARI e AR, e para o Cu, no caso do percentil 75 para AR e do percentil 90 para todas as extrações.

Fica evidente que os métodos analisados não podem ser considerados similares. Porém, a Água Régia - usada pela Cetesb no estabelecimento do VRQ dos elementos Ag, Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn e V para o estado de São Paulo - é o método de extração que produziu os maiores valores.

Pelo exposto, reforça-se a necessidade de se padronizar a abertura EPA 3051A por Água Régia Invertida para os elementos constantes da Resolução Conama 420/2009, excetuando o Hg. Caso contrário, o valor de 4,2 encontrado pelo leitor/analista fatalmente não será igual ao meu 4,2.

**TABELA 2) SIMULAÇÃO DOS VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE (VRQ) DOS ELEMENTOS Co, Cu, Cr E Pb DOS SOLOS DO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL, CONSIDERANDO TRÊS FORMAS DE EXTRAÇÃO E OS PERCENTIS 75 % E 90 %, E OS VALORES ORIENTADORES DA RESOLUÇÃO CONAMA 420/2009**

	Co			Cu			Cr			Pb		
	$\text{HNO}_3$	ARI	AR	$\text{HNO}_3$	ARI	AR	$\text{HNO}_3$	ARI	AR	$\text{HNO}_3$	ARI	AR
Percentil 75	11,56	13,15	18,18	28,39	32,40	76,45	30,24	36,05	46,40	11,02	12,65	16,03
Percentil 90	21,60	26,80	37,35	65,34	105,00	198,00	50,29	54,10	71,00	17,92	19,45	26,40
Prevenção	25			60			75			72		
Inv. Agrícola	35			200			150			180		
Inv. Residencial	65			400			300			300		
Inv. Industrial	90			600			400			900		

\*ARI = Água Régia Invertida AR= Água Régia

**Daniel Vidal Pérez** (daniel@cnpes.embrapa.br) é pesquisador da Embrapa Solos, **Fernanda Tourinho Santos** (fernandatourinho@hotmail.com) é pesquisadora do Instituto de Química da UFRJ e **Antonio Carlos Saraiva da Costa** (accsosta@uem.br.) é professor da Universidade Estadual de Maringá.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 3.ed. Springer: Dordrecht (Germany). 613p. 2012.

CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. CETESB: São Paulo. p.45. 2001.

KOT, A.; NAMIESNIK, J. The role of speciation in analytical chemistry. Trends in Analytical Chemistry, v.19, n.2/3, p.69-79. 2000.

MILLER, J.C., J.N. MILLER. Statistics for analytical chemistry. 3.ed. Ellis Horwood, Chichester (UK). 233p. 1993.

QUEVAUVILLER, Ph. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis. I. Standardization. Trends in Anal. Chem., v.17, n.5, p.289-298. 1998.

SCANCAR, J.; MILACIC, R.; STRAZAR, M.; BURICA, O. Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. The Science of the Total Environment, v.250, p.9-19. 2000.