

Avaliação de solos superficiais em áreas rurais de Limeira (SP): Determinação de elementos potencialmente tóxicos de interesse ambiental e suas prováveis

Palavras-Chave: Monitoramento Ambiental; Solos Superficiais; ICP; Elementos potencialmente tóxicos.

Autores:

Giulia Assis França - UNICAMP

Priscila Bassi Penteadó (Co-orientadora) - UNICAMP

Prof. Dr. Felipe Benavente Canteras (orientador) - UNICAMP

INTRODUÇÃO

A busca pelo progresso econômico tem gerado inúmeros impactos ao meio ambiente, incluindo o aumento das emissões atmosféricas de gases poluentes, contaminação dos solos e de recursos hídricos (BRAGA et al., 2005). As principais ações antrópicas, que têm impacto nos solos, estão associadas às atividades industriais, metalúrgicas e agrícolas (ALLOWAY, 2013; ALVES, 2016). Essas atividades são fontes de metais-traço, que podem ser removidos da atmosfera por meio de mecanismos de transferência atmosféricas ou serem lixiviados para os solos (SIENFELD e PANDIS, 2006). Os metais-traço podem ter origem natural ou antrópica. Alguns elementos inorgânicos de grande impacto ambiental incluem: Pb, Zn, Cu, Cr e Ni. A presença de metais-traço nos solos pode ser prejudicial aos ecossistemas quando em elevadas quantidades (RIBEIRO et al., 2001).

Os solos superficiais em áreas rurais são influenciados pelo predomínio de atividades de campo e práticas voltadas à agricultura (WU et al., 2010). O solo rural é impactado, sobretudo, por práticas como o uso excessivo de fertilizantes, herbicidas, superpastejo, aplicação de pesticidas, má qualidade da água de irrigação e deposição de resíduos (MARTINS et al., 2011; CAMPOS, 2014; RIBEIRO, 2013). Os constituintes agrícolas são uma das principais fontes de metais-traço. Incluem impurezas associadas a fertilizantes (As, Cd, Cr, Mn, U, V, Zn), pesticidas (Cu, As, Pb, Mn, Zn), conservantes de madeira (As, Cu, Cr), resíduo de pecuária intensiva de porcos e aves (Cu, As, Zn) e compostos e estrume (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As) e poluição associada ao tráfego de caminhões, como Pb, Cd, Zn, As, Sb, Se, Ba, Cu, Mn e V (ALLOWAY, 2013). Dessa forma, uma vez que o solo em regiões rurais é frequentemente atrelado ao desenvolvimento alimentício, seja este associado à pastagem ou agricultura, o seu monitoramento é de suma importância. Metais-traço são bioacumuladores e biomagnificadores, por isso, o consumo de alimentos potencialmente expostos à presença desses metais-traço no solo, exprimem risco à saúde humana, como doenças e intoxicações (SILVA et al., 2018).

À vista disso, este projeto teve como principal objetivo a análise de metais-traço presentes no solo rural do município de Limeira (SP), visando a determinação e quantificação desses elementos, bem como os seus comportamentos em macrozonas rurais do município. A identificação das concentrações de metais, foi realizada pelo método analítico de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

METODOLOGIA:

Área de Estudo

As coletas foram realizadas na área rural do município de Limeira (SP). As amostras de solo foram coletadas em três localidades com diferentes classificações de zoneamento, ou seja, regiões que possuem distinções de uso do solo (BARANDIER *et al.*, 2019). As zonas, escolhidas para análise, são classificadas como: Área 1: Macrozona Rural de Produção Agropecuária (MZR-PA), Área 2: Macrozona Rural de Potencial Turístico (MZR-PT) e Área 3: Macrozona Rural de Proteção aos Mananciais (MZR-PM) (PREFEITURA DE LIMEIRA, 2019).

A Macrozona Rural de Produção Agropecuária (MZR-PA) é caracterizada por possuir alta atividade relacionada a serviços agropecuários. Já na Macrozona Rural de Potencial Turístico (MZR-PT), embora

também seja observado significativa participação nas atividades voltadas à produção agropecuária, há o apontamento de capacidade turística no local. Por fim, a Macrozona Rural de Proteção aos Mananciais (MZR-PM) abrange uma extensão hídrica de suma importância para o equilíbrio ecossistêmico ambiental. Com isso, tem a característica de englobar áreas de preservação, proteção e manutenção de mananciais (PREFEITURA LIMEIRA, 2009).

Foi realizada a amostragem de 20 pontos de coleta por macrozona, totalizando 60 amostras ao todo. Buscando obter uma maior diversidade e variabilidade de solo amostral, os pontos coletados foram escolhidos de maneira dispersa, possibilitando atingir uma maior extensão da área rural dentro da classificação de cada macrozona (MZR-PA, MZR-PT e MZR-PM), conforme a visualização na imagem ao lado.

Coleta e Preparo de amostras

A coleta do solo foi realizada nos primeiros 5 cm da camada superficial. O solo é coletado por meio de pás de plástico sendo desprezados pedregulhos, galhos e folhas no momento da armazenagem. Para reduzir a possibilidade de interferências e obter uma amostragem mais homogênea, é feita uma malha amostral quadrada de dimensão 1mx1m. Os pontos coletados foram distribuídos pelo vértice e centro, conforme apresentado na Figura 1.

A amostragem teve início com a primeira campanha em fevereiro/2021, seguida da segunda campanha em maio/2021. Ao todo foram coletadas 20 amostras de cada respectiva macrozona rural (MZR-PA, MZR-PM e MZR-PM), totalizando 60 amostras. As coletas foram realizadas em pontos dispersos ao longo da extensão de cada macrozona, respeitando as delimitações das classificações da área.

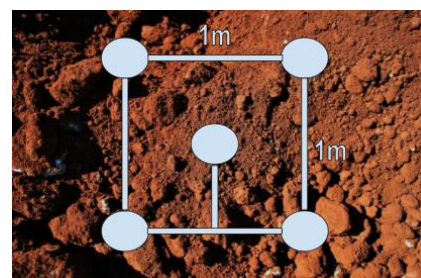


Figura 1: Representação malha amostral. Fonte: Autoral.

Após realizar a coleta, em laboratório, as amostras foram levadas à estufa por 24h a uma temperatura de 40°C. Quando secas, as amostras foram passadas em peneira de nylon com 2mm de espessura. Nesta etapa, ocorreu a separação de pedras, galhos e folhas, desprezando-os da amostra. A amostra de solo resultante da peneiração foi levada à pulverização no moinho de ágata *Fritsch Pulverisette 2* no laboratório LAMOAM na Faculdade de Tecnologia. Em seguida, o solo amostral moído foi armazenado para ser peneirado novamente. Desta vez, utiliza-se a peneira de nylon com abertura de 0,074 µm (200 mesh). Etapa finalizada, é feita a armazenagem da amostra em tubos plásticos para o processo de digestão ácida.

Para a digestão ácida, usou-se o método EPA 3051A. À vista disso, inicialmente foi transferido 0,5 g das amostras para tubos de teflon. Adicionou-se 9 mL ácido nítrico (HNO₃) e 3 mL ácido clorídrico (HCl) concentrados. Os tubos foram levados ao equipamento *Ethos Advanced – Microwave Digestion System* no laboratório de Físico-químico da Faculdade de Tecnologia. Terminada esta etapa, a amostra é transferida para tubos falcon de 15 ml e centrifugadas em 3.000 rpm por 10 minutos. Finalizada a centrifugação, as soluções são transferidas para tubos Falcon de 50mL, desprezando conteúdo sobrenadante. Então completa-se os tubos com água pura até o menisco. As amostras foram armazenadas em geladeira a 4°C de temperatura, até encaminhamento para análise química.

Até o momento, foram concluídas as análises químicas de 6 amostras, sendo referente aos pontos A1: P1, A1: P2, A2: P1, A2:P2, A3:P1 e A3: P2. Os demais pontos coletados encontram-se armazenados no aguardo da liberação do uso do laboratório da Unicamp em conjunto com o Comitê Covid da universidade para a conclusão das demais etapas para análise.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Calibração

As primeiras análises foram conduzidas via FAAS, para a obtenção das concentrações de Cádmi (Cd), Zinco (Zn), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Cobre (Cu), Cromo (Cr) e Chumbo (Pb). As curvas de calibração de cada elemento foram obtidas a partir dos dados de absorção e concentrações dos padrões, conforme metodologia descrita em Miller (2010). As curvas são expressas na Tabela 1, bem como os erros associados (R²). As curvas de calibração foram construídas com o uso de padrões multielementares e contaram com cinco ou mais pontos de leitura.

Elementos	Equação de calibração	R ²
Cd	$y = 0,4066x + 0,0028$	1,0000
Zn	$y = 0,1273x + 0,0319$	0,9816
Fe	$y = 0,0565x + 0,0252$	0,9954
Mn	$y = 0,1126x + 0,0292$	0,9978
Cu	$y = 0,0483x + 0,0026$	1,0000
Cr	$y = 0,0445x + 0,0199$	0,9955
Pb	$y = 0,035x + 0,0088$	1,0000

Tabela 1: Curvas de Calibração

Limites de Detecção

O limite de detecção (LD) representa o mínimo valor de detecção da concentração a ser analisada dentro das condições experimentais. Já o limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do elemento que pode ser determinado de forma exata e precisa dentro da metodologia. Realizou-se o cálculo do LD por meio da Equação 2 e o LQ foi calculado através da equação 3. Foi utilizado os valores da média de desvio padrão referente às amostras do branco. Essas amostras se encontravam em condições ideais sem sofrer a adição de analito e expostas às mesmas condições de preparo que as demais soluções.

$$LD = \frac{DPa * 3}{b} \quad (Eq. 2) \quad LQ = \frac{DPa * 10}{b} \quad (Eq. 3)$$

Sendo:

LD: Limite de Detecção (mg/L);

LQ: Limite de Quantificação (mg/L);

DPa: Desvio padrão das amostras de branco;

b: Inclinação da reta da curva de calibração;

Elementos	Branco		Limites	
	Média (mg/L)	Desvio padrão (DPa)	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
Cd	0,00086	0,0009	0,0057	0,0189
Zn	0,0067	0,0022	0,053	0,175
Fe	0,0099	0,0029	7,70	25,60
Mn	0,0129	0,0016	0,042	0,141
Cu	0,0023	0,0009	0,0546	0,1818
Cr	0,0065	0,0021	0,1394	0,4646
Pb	0,0129	0,0010	0,0819	0,2729

Tabela 2: Valores dos brancos e limites de detecção

Resultados via FAAS

Na Tabela 3, é feita comparação quantitativa da concentração de cada elemento em cada um dos pontos amostrais, não sendo considerados os pontos com valores abaixo do LD e LQ. Foram analisados dois pontos pertencentes a mesma área de classificação. Sendo respectivamente, Área 1 (MZR-PA): A1: P1, A1: P2, Área 2 (MZR-PT): A2: P1, A2: P2; e Área 3 (MZR-PM): A3: P1, A3: P2.

Elemento	A1:P1	A1:P2	A2:P1	A2:P2	A3:P1	A3:P2	Valor de Prevenção
Cobre (mg/kg)	55,3	23,6	83,8	119,7	40,8	< LD	60
Zinco (mg/kg)	26,9	< LD	32,8	55,7	< LD	< LD	86
Manganês (mg/kg)	37,2	55,3	23,6	83,9	119,7	40,8	-
Chumbo (mg/kg)	36,6	29,7	< LD	< LD	< LD	< LD	72
Cromo (mg/kg)	72,21	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	75
Ferro (mg/kg)	68.068	38.290	38.320	59.210	16.385	30.320	-
Cádmio (mg/kg)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1,3

Tabela 3: Concentração dos elementos metálicos e Valores de Prevenção segundo a CETESB em mg/kg

Conforme observado na Tabela 3, as concentrações de Cu variaram de 55,3 mg/kg a 119,7 mg/kg. Foram observadas as maiores concentrações na área 2 nos pontos A2: P1 e A2: P2, em comparação com as demais. Já na área 1, os pontos A1:P1 e A1:P2 apresentaram uma diferença de concentração de aproximadamente 50% entre si. Na área 3, em P1 identificou-se Cu, entretanto, no ponto P2, embora esteja localizado na mesma área de classificação, teve resultado abaixo de LD. A área 2 recebe a classificação de Macrozona de Potencial Turístico. Na região próxima aos pontos, há acesso para rodovias, pequenos comércios, chácaras, terrenos baldios e algumas plantações. Em especial, na região de maior concentração de Cu, o ponto A2: P1 estava em solo próximo a plantação de mudas de cana, já o ponto A2:P2 foi coletado em uma área próxima à rodovia com um alto trânsito veicular e próxima a escola técnica SENAI João Guilherme Sabino Ometto.

Segundo a Resolução CONAMA 420/2009 o Valor de Prevenção para a presença do Cu no solo é de 60mg/kg. Sendo assim, dos pontos expressos, apenas a área 2 apresentou valores de concentração maiores que o recomendado, estando em estado de alerta. Acredita-se que a elevada concentração de Cu nos solos pode estar relacionada ao uso de fertilizantes (MARTINS et al., 2011;), principalmente no ponto A1:P1 e às emissões veiculares no ponto A1:P2 (RIBEIRO, 2013). Além do mais, outras atividades podem estar relacionadas à liberação de Cu no solo, como queima de carvão ou de resíduos sólidos urbanos (CETESB, 2013), porém não foi possível identificar tais atividades nos pontos avaliados.

Já o elemento Zn foi detectado nos pontos A1: P1, A2: P2 e A2: P2, com concentrações variando de 26,9 mg/kg a 55,7 mg/kg. A área 2 apresentou a detecção do Zinco nos dois pontos de avaliação. Já na área 1 foi detectado a presença do elemento em apenas 1 dos pontos avaliados e na área 3 não houve a detecção de Zn em ambos os pontos da macrozona. O manejo do solo agrícola, por vezes pode estar associado a uma mudança de pH, alterando a interação do metal com o solo. Entretanto, para uma melhor análise, seria interessante a interpretação dos demais pontos coletados, permitindo que assim haja uma maior variabilidade amostral e avaliação do comportamento das concentrações.

A presença do Zn a partir da Resolução CONAMA 420/2009 expressa como Valor de Prevenção de 86 mg/kg do metal no solo. Sendo assim, todas as concentrações analisadas se encontram abaixo do valor de alerta estando dentro da faixa de orientação.

O Mn teve a presença detectada em todos os pontos coletados. Os maiores picos de concentração foram constatados nos pontos A2: P2 e A3: P1 e a menor concentração ocorreu em A2: P1.

Ao observar a Tabela 3, verificou-se a existência de Pb, apenas nos pontos de coleta das áreas 1. Nas áreas 2 e 3 não foi detectada a presença do metal. Com base nos padrões de orientação do CONAMA 420/2009, o Pb tem como limite de prevenção o valor de 72 mg/kg. Sendo assim, embora tenha sido detectado o elemento Pb na área 1, de classificação de Macrozona Rural de Produção Agropecuária, as concentrações encontradas atendem a Resolução.

A liberação do Pb no solo tem como principal característica ser resultante de atividades antrópicas como o descarte de químicos, efluentes industriais, baterias e da acumulação devido ao uso de Pb como aditivo na gasolina até os anos 90 (PANTAROTO, et al, 2007). No geral, segundo a CETESB (2013), o metal apresenta baixa concentração em solos da área. Durante as campanhas realizadas pela área 1 foi observado a permanência de muitos campos de plantação de cana, banana e diversas mudas para fruticultura e floricultura. O uso de pesticidas a base de chumbo, embora cada vez mais restringido, é também uma das atividades que permite a liberação do elemento no solo (ROCHA, 2000). Sendo assim, é possível que a presença de Pb no solo pode ter relações com as atividades citadas.

Como pode ser observado na Tabela 3, o ponto A1: P1 foi o único ponto analisado em que foi detectado a existência de Cr no solo. Este ponto foi coletado em meio a plantação de cana em um local de Produção Agropecuária como pode ser visualizado na Figura 1. A partir da Resolução CONAMA 420/2009 os valores orientadores de Cr para solo no Estado de São Paulo- CETESBDD 256/2016/E apresenta o valor de prevenção sendo de 75 mg/kg. Desse modo, observa-se que a concentração de Cr em A1: P1 está próxima a faixa limite orientada pela resolução. A presença de Cr no solo, segundo a CETESB (2013) é ocasionada majoritariamente através de emissões industriais. Entretanto, não foi encontrada nenhuma indústria na região de coleta. Sendo assim, levanta-se a hipótese do uso do Cr em alguma substância química com fins agrícolas ou a possibilidade de descarte ilegal na região.

Analisando o comportamento do Ferro, observa-se que os pontos A1:P1 e A2:P2 foram as áreas que apresentaram maiores concentrações de Fe no solo. Os pontos A1:P2 e A2:P1 demonstram valores bem próximos de concentração. A área A3: P1 foi a região que apresentou a menor presença do elemento Fe. É importante ressaltar que Fe é um dos principais elementos majoritários da composição de solos, tendo suas concentrações bastante variáveis, não sendo um elemento indicativo de contaminação ou poluição.

Foi também realizada a leitura dos valores de concentração de Cd nos pontos da região. Entretanto, não foi verificado dentro do limite de detecção e quantificação a presença do elemento Cd em nenhum dos 6 pontos analisados. Dessa forma, assim como a maioria dos elementos detectados até o momento, o Cd não é uma preocupação ambiental imediata dos pontos analisados, uma vez que não excedeu os valores de prevenção previstos na legislação atual.

CONCLUSÕES:

A partir das amostras analisadas através da técnica de FAAS, constatou-se a elevada concentração de Cu nos pontos A2: P1 e A2: P2, sendo apresentado valores maiores que o recomendado. A concentração de Zn foi detectada nos pontos A1:P1, A1:P1 e A2:P2. Em todos os pontos, Zn permaneceu dentro da faixa indicada pelo CONAMA.420/2009. A presença de Mn foi detectada em todos os 6 pontos analisados e seguiram o padrão da Resolução CONAMA.420/2009, assim como a detecção de junto nos pontos A1: P1 E A2:P2 também se encontram dentro dos padrões de orientação. Os valores orientadores de Cr para solo no Estado de São Paulo- CETESB DD 256/2016/E determinam o valor de prevenção de 75 mg/kg de Cr. Sendo assim, o ponto A1:P1 demonstrou ter concentração próxima a faixa limite orientada pela resolução. Ocorre a detecção de Fe em todos os pontos. Por fim, não foi verificado a presença do elemento Cd em nenhum dos 6 pontos analisados dentro do limite de detecção e quantificação. As principais fontes emissoras destes metais pesados foram relacionadas ao uso de fertilizantes, que resultaram no aumento das concentrações de Cr, Co, Mn e Pb, emissões veiculares relacionadas Pb e Cu e a queimas de combustíveis fósseis (Cu, Cr, Pb).

ESCLARECIMENTOS E CONSIDERAÇÕES:

Vale esclarecer que infelizmente o desenvolvimento deste projeto de pesquisa foi severamente impactado pela pandemia de COVID-19 e a paralisação das atividades presenciais na Unicamp e na maioria das universidades públicas brasileiras. Não foi possível realizar o preparo das demais amostras já coletadas em tempo hábil, uma vez que a utilização dos laboratórios por alunos de graduação não foi autorizada pelo comitê covid local desde o março de 2021, que vem atendendo apenas a pedidos emergenciais. Considerando que a determinação química das amostras está sendo desenvolvida em parceria com a Universidade Federal de Uberlândia, para onde as amostras seriam encaminhadas após o preparo, não foi possível finalizar e cumprir todos os objetivos propostos no projeto aprovado em tempo hábil para a apresentação dos resultados completos no Congresso de Iniciação Científica da Unicamp. Os resultados por ora apresentados acabam sendo preliminares dada as restrições já mencionadas. Porém, honrando o compromisso inicialmente assumido, os autores se comprometem a realizar todas as análises químicas e o desenvolvimento da avaliação estatística dos dados, mesmo após a entrega do relatório final. Entende-se que tais dados e discussões têm potencial de publicação em revista acadêmica nacional ou internacional. Os responsáveis seguem à disposição para esclarecimentos que se façam necessários.

BIBLIOGRAFIA

- ALLOWAY, B. J Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, Environmental Pollution 22, Springer Netherlands, 2013.
- ALVES R. L. Impact of heavy metal in agricultural soils as root-to-shoot stress communication, tese de doutorado. Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2016.
- BRAGA, B. et al. Introdução à engenharia ambiental. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- CAMPOS, N. Disponibilidade de metais-traço em solos submetidos á agricultura intensiva em Jaguara, Bahia.tese de mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.
- CETESB, Ficha de Informação Toxicológica (FIT), 2013.
- MARTINS, C.; NOGUEIRA, N.; RIBEIRO, P.; RIGO, M.; CANDIDO, A. A Dinâmica de metais-traço no solo, R. Bras. Agrociência, Pelotas, v. 17, n.3-4, p.383-391, jul-set, 2011.
- MILLER J., 2010. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, 6th ed. ed. London.
- PANTAROTO, L.H.;JUNIOR, V.M.; FIGUEIREDO M.P., A ELIMINAÇÃO DO CHUMBO DA GASOLINA.5º Amostra Acadêmica Unimep, 2007.
- RIBEIRO. M.; SIQUEIRA, J.; CURI, N.; SIMÃO.J.B. Fracionamento e biodisponibilidade de metais em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. R. Bras. Ci. Solo, 25:495-507, 2001.
- ROCHA, C.G., Disponibilidade de Chumbo no solo resultante do uso de resíduo-corretivo e matéria orgânica, 2000.
- SEINFELD, J. H. e PANDIS S. N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change - 2nd ed, 2006.
- SILVA, A.; DORS. P.; SILVA,F.; VERDI, R.; CAMPOS, M.L. Bioacumulação e Translocação de Chumbo em Erva-Mate. Reunião Sul Brasileira de Ciência no Solo, 2018.
- WU, S.; XIA, X.; LIN, C.; CHEN, X.; ZHOU, C. Levels of arsenic and heavy metals in the rural soils of Beijing and their changes over the last two decades (1985-2008), Journal of Hazardous Materials, Março 2010.