

Sugestões de Germano Melo Júnior (Departamento de Geologia da UFRN, Natal-RN) para a redação do Anexo I da proposta de Resolução CONAMA em elaboração pelo GT para estabelecimento de critérios e valores referentes à presença de substâncias químicas e à proteção da qualidade do solo e estabelecimento de diretrizes e procedimentos para o gerenciamento de áreas contaminadas". Contato: germano@geologia.ufrn.br; (84)3215.3808, ramal 223; (84)9981.5445).

PROCEDIMENTOS PARA O ESTABELECIMENTO DE VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE SOLOS.

Os valores de referência de qualidade (VRQs) para as substâncias orgânicas e inorgânicas que naturalmente ocorrem no solo devem ser estabelecidos a partir da dosagem de suas concentrações naturais, levando-se em consideração o tipo e a variação das propriedades do solo. Devem ser obtidos a partir de análise estatística descritiva **univariada** e multivariada dos dados analíticos determinados em amostras dos principais tipos de solos de cada Estado, a serem coletadas em áreas sem interferência antropogênica ou com interferência antropogênica desprezível. Os parâmetros analisados devem ser as substâncias orgânicas e inorgânicas toxicologicamente preocupantes e também outros parâmetros adicionais, que geralmente estão relacionados com variações geoquímicas/pedoquímicas observadas em um mesmo tipo de solo, tais como teor de carbono orgânico, pH, CTC-capacidade de troca de cátions e granulometria, incluindo a proporção da fração argila (<0,002 mm). A equipe responsável pelo estabelecimento dos VRQs deve possuir conhecimento multidisciplinar adequado ao nível requerido pelos procedimentos de identificação dos tipos de solo, amostragem, análise, interpretação dos dados e demais tarefas inerentes aos objetivos deste Anexo.

Metodologia de Amostragem

Identificar os diferentes tipos de solo em cada Estado, com base em critérios tais como o material subjacente (litologia), relevo, clima, etc., de modo a se obter um leque de tipos de solo que, à luz desses critérios e ao nível dessa etapa inicial, representem de forma satisfatória os ambientes pedológicos/geológicos mais importantes do Estado, seja do ponto de vista da área de ocorrência geográfica e também do uso e ocupação do solo por atividades antropogênicas. Para auxiliar essa identificação, consultar mapas pedológicos e geológicos existentes. Na etapa de interpretação dos dados para definição dos VRQs (abaixo), alguns dos tipos identificados nessa etapa inicial poderão se revelar como pedoquimicamente/geoquimicamente similares, podendo portanto ser reunidos em um mesmo tipo, de modo que o número final de tipos de solo (para os quais serão definidas os respectivos VRQs) poderá ser inferior ao número inicial.

Para cada tipo de solo, escolher pelo menos 20 estações de amostragem (idealmente pelo menos 30), as quais serão amostradas em duas profundidades. A primeira situa-se no intervalo de 0 a 20 cm e a segunda deve se situar a uma profundidade a ser definida para cada tipo de solo, em função da profundidade onde começa a ocorrer o material correspondente ao horizonte C. Nesse caso, a segunda profundidade deve se situar na parte superior do horizonte C ou, se este for muito profundo, se situar na profundidade de 35 a 55 cm. No caso de níveis pedológicos/litológicos que sejam impenetráveis aos instrumentos rotineiros de amostragem (trados, etc.), a amostragem da segunda profundidade deve se restringir aos 20 cm imediatamente superior a esse nível.

A escolha das estações pode ser feita previamente, com auxílio de fotografias aéreas e imagens de satélite. Porém, a equipe de amostragem deve ser suficientemente preparada para mudar localmente a posição das estações de amostragem e, em cada local, escolher o ponto do terreno que se mostre o mais adequado para a coleta, levando em consideração fatores tais como condições de não perturbação do solo por animais silvestres e distanciamento entre o ponto exato de coleta e a presença/proximidade de arbustos e de árvores, os quais demandem o reposicionamento local do ponto de coleta.

Em cada estação de amostragem (e para cada profundidade), o local de coleta deve ser devidamente protegido (evitar pisar, etc.). Antes da coleta, a vegetação no ponto deve ser cuidadosamente removida, mas apenas no limite em que a amostra não venha a incluir gramíneas e raízes que possam ser facilmente removidas.

Evitar a coleta de amostras compostas, devido às dificuldades de campo ligadas ao rigor de se respeitar a igualdade de peso das diferentes porções na composição de uma amostra composta e também às dificuldade de se obter uma amostra composta verdadeiramente homogênea quanto ao conjunto de suas diferentes porções. É entretanto necessária a amostragem em duplicata (ou mesmo em triplicata) em parte das estações de amostragem de cada tipo de solo (pelo menos 10 estações por cada tipo), coletadas numa distância de um metro em relação ao ponto de coleta da primeira amostra.

Para a amostragem, utilizar equipamentos de perfuração que não causem contaminação da amostra por abrasão do equipamento em atrito com o material do solo. Em situações extremas desse tipo, considerar a possibilidade de abrir cavas, de modo que a amostra possa ser obtida na parede das cavas.

Seja por motivo de atrito ou por qualquer outro motivo, durante o processo de obtenção das amostras tomar cuidados que garantam a integridade da amostra em termos de contaminação, de modo que as propriedades de interesse a serem medidas nas amostras não sejam alteradas em relação ao material do solo de onde elas foram extraídas. Por exemplo, deve-se evitar que a amostra de uma profundidade seja contaminada por materiais de outras profundidades ou por material do solo no entorno do ponto de coleta.

Para o material extraído de cada profundidade, coletar primeiramente (e imediatamente) as alíquotas correspondentes à análise de substâncias orgânicas, antes mesmo de qualquer ação de homogeneização do material, mas tendo o cuidado de formar essa alíquota a partir da reunião de várias porções retiradas do material extraído. A seguir, realizar a homogeneização e o destorroamento (se necessário) do material restante, para então retirar as alíquotas necessárias às demais análises (elementos químicos, granulometria, pH, CTC, etc.).

Acondicionar e preservar as alíquotas de acordo com os procedimentos internacionalmente recomendados para tais fins. Por exemplo, no caso das alíquotas para análise de substâncias orgânicas, acondicionar o material em frascos de vidro de boca larga, com tampa rosqueável que pode ser de plástico mas que tenha revestimento interno de teflon ou outro material inerte à contaminação por substâncias orgânicas. No caso dos demais parâmetros, acondicionar em frascos de polietileno de boca larga, com tampa rosqueável de polietileno. Todos os recipientes citados devem estar perfeitamente descontaminados em relação aos parâmetros a serem analisados. Ainda no próprio local de coleta, preservar imediatamente as alíquotas em temperatura de aproximadamente 4 graus C, até a entrega no laboratório analítico. Observar os prazos de validade estabelecidos internacionalmente entre a data da coleta e a data do início das análises.

Entre as coletas das diferentes amostras (isto é, entre prontas de coleta diferentes e também entre as duas profundidades em cada ponto), os instrumentos de amostragem devem inicialmente ser lavados abundantemente com água natural de boa qualidade (ou água mineral) e sabão neutro e depois abundantemente rinsados com água destilada e deionizada (ou de qualidade similar), sendo a seguir secados com papel-toalha de cor branca.

Em cada estação de amostragem, antes de iniciar os procedimentos de coleta, anotar a data e hora da coleta, as condições de tempo (estio, chuva, etc.) e as características da estação (relevo, vegetação, rochas aflorantes, etc.) e do material amostrado (cor, proporção de finos, proporção de matéria orgânica, umidade, etc.).

Metodologias Analíticas

As alíquotas para análise de elementos químicos, granulometria e parâmetros pedoquímicos (pH, CTC, etc.) devem ser secadas a temperatura inferior a 40 graus C (ou por processo de liofilização) e peneiradas em peneira com tela de nylon e aro de aço inoxidável (ou outro material rígido não contaminante). Para a determinação dos elementos químicos, a fração analítica é a fração granulométrica <2 mm. As amostras devem ser analisadas para Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, K, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V, Zn e Zr. Essa lista inclui elementos considerados como toxicologicamente preocupantes, elementos da mineralogia de suporte do solo e elementos que possam dar subsídios para a identificação de processo antropogênicos específicos (industriais, rurais, etc.), devendo por isso terem seus VRQs também definidos.

Os métodos analíticos para a dosagem dos elementos químicos são o EPA 3051A (fração "ambientalmente disponível" dos elementos, digestão por microondas - usar a opção ácido nítrico:ácido clorídrico na proporção 3:1) ou 3050B (fração "ambientalmente disponível" dos elementos, digestão por aquecimento convencional), em combinação com o EPA 6010C (espectrometria de emissão por plasma, ICP OES) ou com o EPA 6020C (espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente, ICP-MS), ou suas versões mais recentes. Outros métodos que produzam resultados equivalentes, como aqueles que utilizem a técnica de absorção atômica com chama ou forno de grafite, com acessórios de geração de hidretos (para arsênio e selênio) ou geração de vapor frio (para mercúrio) podem ser usados, desde que feitas as adequações necessárias. O controle de qualidade analítico deve ser realizado ou pelo acompanhamento das recuperações dos elementos, obtidas por fortificação da matriz com os elementos de interesse, ou pela verificação do resultado das análises por mais de um método ou técnica analítica. Deve ser empregado também o controle de qualidade dos resultados através da análise de materiais de referência de solos certificados por órgãos internacionalmente reconhecidos.

As análises dos hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos) devem seguir os procedimentos EPA 5021 (separação de voláteis por equilíbrio em "headspace") ou EPA 5035 (separação de voláteis por "purge and trap"), em combinação com o EPA 8021B (cromatografia gasosa com detecção por fotoionização, GC-PID) ou EPA 8260 (cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa, GC-MS), ou suas versões mais recentes. As análises de hidrocarbonetos poliaromáticos (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[123-cd]pireno, benzo[ghi]perileno) devem seguir os procedimentos EPA 3540C (extração em sistema Soxhlet) ou EPA 3550B (extração por ultra-som) ou EPA 3546 (extração por microondas), em combinação com o método EPA 8270D (cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa), ou suas versões mais recentes. O controle de qualidade analítico deve ser realizado observando-se as recomendações dos métodos-base relativos a cada procedimento utilizado: EPA 3500, EPA 5000 e EPA 8000. Essas recomendações incluem a análise de um branco do método, de uma matriz fortificada com padrões e de uma amostra controle em cada batelada analítica, a adição de "surrogates" para realização de testes de recuperação e a utilização de materiais de referência certificados por órgãos internacionalmente reconhecidos.

As análises granulométricas devem determinar a proporção das frações areia (<2 mm e >0,063 mm e suas sub-frações: areia muito grossa, grossa, média, fina e muito fina), silte (<0,063 mm e >0,002 mm) e argila (<0,002 mm), podendo ser realizadas por métodos baseados em peneiramento combinado com pipetagem ou combinado com métodos instrumentais (dispersão a laser, etc.). O teor de carbono orgânico pode ser determinado por combustão a seco ou por oxidação úmida. As determinações pedoquímicas (pH em água, CTC total, etc.) devem seguir as metodologias recomendadas pela EMBRAPA, em suas versões mais recentes.

Para todos os parâmetros analisados, os resultados analíticos devem ser reportados em base seca. Os limites de detecção/quantificação dos métodos devem ser aqueles para as condições do melhor desempenho das rotinas analíticas. Os procedimentos regulares de controle de qualidade e de garantia de qualidade devem ser adotados para a confiabilidade na obtenção dos resultados analíticos.

Interpretação dos Dados e Obtenção dos VRQs

Avaliar inicialmente a qualidade dos resultados analíticos através da comparação dos dados das duplicatas de campo, de duplicatas de laboratório e da análise de materiais de referência incluídos nos lotes analíticos, além dos demais procedimentos específicos para tal fim. Com base nessas avaliações, repetir as determinações laboratoriais quando julgadas necessárias.

Para o caso de parâmetros analíticos com todos os seus resultados abaixo do limite de quantificação do respectivo método analítico (LQ), eleger o limite de quantificação como sendo o VRQ do parâmetro e excluir o parâmetro dos demais procedimentos de interpretação abaixo. Para parâmetros com mais de 30% de seus resultados abaixo dos respectivos LQs, substituir cada LQ pela metade deste, obter os VRQs a partir dos dados ordenados (vide abaixo) e

excluir esses parâmetros dos demais procedimentos estatísticos descritos abaixo. Para parâmetros com até 30% de seus resultados abaixo dos respectivos LQs, substituir cada LQ pela metade deste, definir os VRQs a partir dos dados ordenados (vide abaixo) e mantê-los na matriz dos dados para os demais tratamentos estatísticos descritos abaixo, sem restrições.

Para cada uma das duas profundidades amostradas em cada tipo de solo e para cada um dos parâmetros analisados (elementos químicos e substâncias orgânicas), usar o teste estatístico não paramétrico de Mann-Whitney para verificar diferenças significativas de composição entre as duas profundidades. Caso 20% ou mais dos parâmetros apresentem diferenças significativas entre as duas profundidades, os VRQs serão definidos separadamente para cada uma das duas profundidades (vide abaixo). Opostamente, se menos de 20% dos parâmetros evidenciarem diferenças significativas entre as duas profundidades amostradas, os VRQs podem ser definidos para o conjunto dos dados das duas profundidades, a partir daqui tratados para cada parâmetro como um conjunto único, correspondente ao tipo de solo em questão.

A seguir, para cada tipo de solo inicialmente definido (e para cada uma das duas profundidades separadamente ou para as duas profundidades em conjunto, a depender do teste de Mann-Whitney), ordenar os dados de cada parâmetro do menor para o maior e eleger o percentil 95 como o limite superior da flutuação do *background*, o qual vem a ser o VRQ de cada parâmetro analisado para cada profundidade em cada tipo de solo (ou para o conjunto das duas profundidades). Embora o passo seguinte (abaixo) venha a resultar no agrupamento dos tipos iniciais de solo em um número menor de tipos geoquimicamente/pedoquimicamente mais justificável, esses VRQs para os tipos iniciais de solo devem ser mesmo assim calculados e devem fazer parte da lista de VRQs a ser produzida.

Na seqüência, comparar entre si a composição dos diferentes tipos de solo inicialmente definidos, com o objetivo de aglomerar tipos semelhantes em um mesmo tipo. Para isso, e para cada uma das duas profundidades separadamente ou para as duas profundidades em conjunto (a depender do teste de Mann-Whitney acima), usar o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis (caso das duas profundidades combinadas) ou o teste não paramétrico de Friedman (caso das duas profundidades consideradas separadamente). Como acima, caso 20% ou mais dos parâmetros apresentem diferenças significativas entre os tipos de solo, os diferentes tipos de solo inicialmente definidos não serão agrupados em tipos maiores, não havendo portanto necessidade de se definir VRQs além daqueles já definidos no parágrafo anterior. Entretanto, no caso dos tipos iniciais de solo serem agrupados em novos tipos maiores, os VRQs devem ser definidos para esses novos tipos maiores, de acordo com o procedimento citado acima para obtenção do percentil 95 de cada parâmetro analítico.

Prosseguindo, para cada tipo de solo (inicial ou agrupado) e para cada profundidade ou para o conjunto das duas (a depender dos resultados dos testes acima), avaliar para cada parâmetro a normalidade das distribuições de frequência e, onde necessário, realizar transformações dos dados (logaritmo, raiz quadrada, etc.) de modo a alcançar a normalidade das distribuições ou, pelo menos, trazer a assimetria e a curtose para próximo de zero. A seguir, para os dados de cada parâmetro (transformados ou não, a depender), excluir os valores extremos com base em gráficos do tipo *Box plot* e realizar análise de regressão múltipla seqüenciada usando como independentes as variáveis CTC, pH e os teores de argila, carbono orgânico, Fe, Mn e Al (além de outros parâmetros pedoquímicos que vierem a ser analisados nas amostras). Para os demais parâmetros, produzir então equações de regressão para cada um deles, as quais poderão ser usadas na tentativa de justificar como possivelmente de *background* a ocorrência de teores anormalmente elevados (isto é, acima dos respectivos VRQs), mas que poderiam resultar da ação de processos geoquímicos/pedoquímicos inerentes à natureza do *background* em cada tipo de solo e em cada profundidade. Como resultado da análise de regressão, intervalos estatísticos de confiança estarão associados ao julgamento desses valores anormalmente elevados, quanto às suas chances probabilísticas de pertencerem à população de *background*. Do contrário, tais valores elevados serão declarados como suspeitos de representarem alteração antropogênica da condição natural do solo, merecendo portanto investigação detalhada subsequente quanto a essa hipótese.