

# Água-régia como extrator alternativo para o diagnóstico ambiental de áreas impactadas por resíduos industriais: estudo de caso Centres (Queimados, RJ)

*Aqua regia as an alternative extractor for the environmental diagnosis of areas impacted by industrial waste: case study Centres (Queimados, RJ)*

Ricardo Soares<sup>1</sup> , Maria Carla Barreto Santos<sup>2</sup>, John Edmund Lewis Maddock<sup>2</sup>, Luiz Carlos Bertolino<sup>3</sup>, Ricardo Erthal Santelli<sup>4</sup>, David Vilas Boas de Campos<sup>5</sup>

## RESUMO

Áreas contaminadas por metais podem configurar sério risco à saúde pública e ao meio ambiente. Na década de 1980 foi instalado um pátio de estocagem provisória de resíduos industriais perigosos (CENTRES), no município de Queimados, Rio de Janeiro, o que causou um grande impacto ambiental ao solo da região. A legislação brasileira para o diagnóstico de áreas contaminadas limita a extração de metais em solos aos métodos recomendados pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) 3050 e 3051A. Entretanto, muitos pesquisadores utilizam o método com água-régia para a extração de metais em solo, mas são escassos estudos que comparem as concentrações de metais extraídos por água-régia e USEPA 3051A. Logo, o objetivo deste trabalho foi avaliar se o método de extração de metais em solos por água-régia é estatisticamente diferente do método USEPA 3051A. Os resultados obtidos revelaram que as concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn utilizando ambas as extrações (água-régia e USEPA 3051A) foram estatisticamente semelhantes. Também foi possível identificar que as concentrações de Cu, Ni, Pb e Zn foram superiores ao valor de investigação industrial, o que caracteriza essa área como altamente contaminada e solo classe 4.

**Palavras-chave:** extrações químicas; USEPA 3051A; poluição do solo; áreas contaminadas.

## ABSTRACT

Metal contaminated areas lead to environmental and public health risks. In the 1980s, dangerous industrial waste storage was initiated in the CENTRES area in the municipality of Queimados, Rio de Janeiro, Brazil. The inadequate management of these wastes has promoted a large environmental impact to this region's soils. The Brazilian legislation for diagnostics of contaminated areas limits the extraction of metals on soils to USEPA 3050-B and USEPA 3051-A methods. However, many researchers use the *aqua regia* method for extracting metals in soil, but there are few studies comparing concentrations of metals extracted by *aqua regia* and USEPA 3051A. Therefore, the objective of this work was to evaluate if the method of extracting metals in soils by *aqua regia* is statistically different from US EPA 3051A. The results showed that the Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn concentrations using both extractions were statistically similar. It was also observed that Cu, Ni, Pb and Zn concentrations were higher than the industrial investigation value which characterizes this area as highly contaminated and soil class 4.

**Keywords:** chemical extractions; US EPA 3051A; soil pollution; contaminated areas.

<sup>1</sup>Instituto Estadual do Ambiente - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal Fluminense - Niterói (RJ), Brasil.

<sup>3</sup>Centro de Tecnologia Mineral - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

<sup>4</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

<sup>5</sup>Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

\*Autor correspondente: ricardosoaresuff@yahoo.com.br

Recebido: 01/08/2016 - Aceito: 07/07/2017 - Reg. ABES: 167298

## INTRODUÇÃO

Em 1987 foi implantado o Centro Tecnológico de Resíduos S/A (CENTRES), no município de Queimados, com o objetivo de operar o primeiro aterro de resíduos industriais perigosos (classe I) do estado do Rio de Janeiro. Essa área recebeu grande quantidade de resíduos até sua interdição em 1998. A Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente (FEEMA), atual Instituto Estadual do Ambiente (INEA), já constata desde então inadequações com relação à legislação ambiental, ao armazenamento e à gestão dos resíduos, criando as condições ideais para uma possível contaminação do solo e das águas (FINAMORE, 2010; PINTO, 2001; SANTOS *et al.*, 2014). Embora interdito, até o ano de 2001 foram encontrados na área tambores sem identificação com capacidade unitária de 200 L dispostos a céu aberto e em contato direto com o solo, o que favorecia a corrosão e a decomposição, resultando em liberação do conteúdo e subsequente lixiviação e percolação de substâncias para o solo e águas subterrâneas. Além da disposição inadequada na superfície do terreno, muitos tambores com resíduos perigosos (Cd, Pb, ascarel, cianetos etc.) foram enterrados diretamente no solo. Estima-se um volume equivalente a 29 mil m<sup>3</sup> de solo contaminado na área do CENTRES, correspondentes a 7 ha (FINAMORE, 2010; PINTO, 2001; SANTOS *et al.*, 2014).

Tradicionalmente, a estimativa do risco ambiental causado por metais em solos é baseada na quantificação desses após tratamentos com ácidos fortes. Entretanto, a atual legislação brasileira impõe a utilização de métodos analíticos recomendados pela United States Environmental Protection Agency (USEPA), USEPA 3050B ou 3051A (BRASIL, 2009), desprezando totalmente a extração de metais com água-régia, que vem sendo utilizada há muitas décadas por órgãos governamentais, agências fiscalizadoras e de avaliação de riscos ambientais brasileiras (FADIGAS *et al.*, 2002) e europeias (CHEN & MA, 1998; 2001; PAVLÍCKOVÁ *et al.*, 2003).

Os métodos de extração ácida assistida por radiação de microondas seriam mais eficientes para a digestão de amostras de solos que as extrações em placa aquecedora, por causa de uma fragmentação mais rápida dos materiais sólidos. Além disso, aumenta-se a reprodutibilidade, enquanto a quantidade de reagentes, o tempo de extração, a contaminação, o risco de perdas por volatilização e o risco à saúde do operador são bastante reduzidos, quando se comparam os dois procedimentos (MELAKU; DAMS; MOENS, 2005). Todavia, ainda são escassos os estudos que comparam a eficiência da extração por radiação de microondas com a extração com água-régia em amostras de solos (CHEN & MA, 1998; 2001).

Este estudo teve como objetivo avaliar as concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn extraídas utilizando-se água-régia a partir de solos poluídos com as encontradas empregando-se a extração ácida assistida por radiação de microondas (USEPA 3051A). Além disso, elaborar um diagnóstico da poluição por metais na área conhecida como CENTRES.

## METODOLOGIA

Em 2009 foram coletadas em triplicata sete amostras superficiais de solos (0 a 10 cm) no antigo pátio de estocagem da CENTRES (22°43'54.92" S e 43°34'31.10" O) e identificadas de P1 a P7, conforme a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo/Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit GmbH (CETESB-GTZ, 2001). Além disso, para avaliar uma possível lixiviação em profundidade dos contaminantes, foram coletadas mais duas amostras superficiais (10 a 20 e 20 a 30 cm) nos três últimos pontos de amostragem citados anteriormente, sendo identificadas como P5.1, P6.1 e P7.1 (10 a 20 cm) e P5.2, P6.2 e P7.2 (20 a 30 cm), respectivamente (SANTOS *et al.*, 2014). Todas as amostras foram classificadas como Argissolos Amarelos (PINTO, 2001; SANTOS *et al.*, 2014) e impactadas, com exceção da amostra P4, que foi escolhida como amostra controle por estar situada em um ponto mais alto da paisagem e sob vegetação nativa. As amostras de solo foram transformadas em terra fina seca ao ar (TFSA) e maceradas até a obtenção de uma textura homogênea (DONAGEMMA *et al.*, 2011). Para a determinação da avaliação da fertilidade do solo e da granulometria, foram utilizados os métodos descritos no manual da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) (DONAGEMMA *et al.*, 2011).

O procedimento de extração de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn com água-régia é o recomendado pela International Organization for Standardization (ISO) 11466 (ISO, 1995): adição de 9,3 mL de água-régia concentrada (7,0 mL de HCl 12,0 mol.L<sup>-1</sup> e 2,3 mL de HNO<sub>3</sub> 15,8 mol.L<sup>-1</sup>) a aproximadamente 1,00 g de amostra de solo. A extração ocorreu a frio por 16 horas e, em seguida, as suspensões foram aquecidas por 2 horas a 90°C em placa aquecedora. O material foi então centrifugado a 3.000 rpm por 5 minutos e o volume completado para 50 mL com água ultrapura.

O procedimento de extração ácida assistida por radiação de microondas empregado para os seis metais de interesse é o recomendado pela USEPA, método USEPA 3051A (US EPA, 1997): adição de 10 mL de HNO<sub>3</sub> 65 % (v/v) a aproximadamente 0,50 g de amostra de solo contida em um vaso de digestão de politetrafluoretileno do forno de micro-ondas. O vaso foi hermeticamente fechado e colocado em um forno de microondas da marca CEM, modelo MarsXpress e programado para uma temperatura máxima de trabalho de 175°C, a uma potência de 1.600 W e 80% de eficiência. Após o arrefecimento à temperatura ambiente, a mistura foi transferida para um tubo de centrifuga e o volume foi completado com água ultrapura até 50 mL. A fase pouco solúvel contendo silicatos não digeridos foi separada por centrifugação. Tanto essas extrações quanto as feitas utilizando água-régia como extrator foram realizadas em triplicata.

Para a determinação das concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos extratos de solos foi utilizado espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) da marca Horiba Jobin Yvon, modelo Ultima 2.

## Análise estatística dos resultados

Para verificar a existência de diferenças estatísticas significativas entre os resultados obtidos pelos dois métodos de extração foi utilizado um esquema fatorial  $2 \times 11$ , disposto em blocos casualizados completos em triplicata. Os fatores corresponderam às duas técnicas de extração para cada elemento. Também foi aplicado o teste de identidade proposto por Leite & Oliveira (2002) para cada elemento extraído pelos dois métodos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização das amostras de solos

Os resultados mostrados na Tabela 1 indicam que as amostras P1 a P4 apresentaram reações do solo ácidas; e que as demais são praticamente neutras (EMBRAPA, 2006). Os valores de pH ácido encontrados são típicos de solos tropicais e podem contribuir para uma maior disponibilidade de metais nesses pontos (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Por outro lado, os valores maiores de pH encontrados nas amostras P5, P6 e P7 provavelmente refletem a natureza predominantemente alcalina dos resíduos que poluíram os solos dessa região nos últimos 24 anos (FINAMORE, 2010; PINTO, 2001). Em geral, o valor de pH acima de 6,5 minimiza a mobilidade e a toxicidade de metais em solos (SPOSITO, 1989).

Todas as amostras possuem caráter eutrófico, com exceção das amostras P1 e P4 que possuem baixa saturação por bases (V%) (EMBRAPA, 2006). Além disso, os baixos valores encontrados pelas bases trocáveis (S) e pelo carbono resultaram em uma baixa capacidade de troca catiônica (CTC) em todas as amostras avaliadas (Tabela 1). Fadigas *et al.* (2002) também encontraram baixos valores de CTC em diferentes amostras de Argissolo do estado do Rio de Janeiro, indicando que esses solos possuem uma reduzida capacidade de adsorver metais potencialmente tóxicos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam que a classe textural franco-argiloarenosa foi predominante nas amostras avaliadas, resultando em textura média e drenagem acentuada (EMBRAPA, 2006). As amostras que apresentam baixos teores de argila favorecem a biodisponibilidade dos metais, pois formam complexos de esfera interna estáveis com os minerais da fração argila (SPOSITO, 1989). Adicionalmente, o predomínio das frações mais grossas (areia + silte) indica que é elevada a mobilidade de íons por lixiviação das camadas mais superficiais para as mais profundas. Em razão da topografia inclinada, supõe-se que esses solos são passíveis de sofrerem escoamento superficial (*runoff*), favorecendo possíveis mobilizações de materiais e conseqüentemente poluindo as áreas adjacentes.

### Comparação entre os métodos de extração

Para a comparação dos métodos foram consideradas todas as 132 determinações. Assim, pôde-se avaliar o comportamento dos métodos de extração de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas amostras, aplicando-se o teste de identidade (LEITE & OLIVEIRA, 2002; SOARES *et al.*, 2012). Foram observadas altas correlações ( $r$ ) para todos os seis elementos avaliados neste estudo, inexistência de diferenças sistemáticas ( $\beta_0=0$ ) ou proporcionais ( $\beta_1=1$ ) (Tabela 2). Logo, a extração com água-régia foi estatisticamente semelhante à extração via USEPA 3051A, pois a diferença entre os métodos ocorreram ao acaso ( $t \leq t_{\alpha}(n-1)$ ) (SOARES *et al.*, 2012; 2013). Melaku, Dams e Moens (2005) também concluíram que a extração de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn com água-régia em solos agrícolas da Etiópia era suficiente para quantificar os teores desses metais, pois se apresentaram estatisticamente semelhantes aos diferentes tipos de extração ácida assistida por radiação de micro-ondas empregados.

### Diagnóstico da poluição na área da CENTRES

A Tabela 3 apresenta os valores médios das concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e os respectivos desvios padrão relativos obtidos. Nenhuma amostra apresentou resultados abaixo do limite de detecção.

**Tabela 1 - Determinação das variáveis de avaliação da fertilidade, granulometria e mineralogia das amostras de solo.**

Amostra	pH (H <sub>2</sub> O)	Na	K	P	Al	Ca	Mg	H+Al	S	CTC	V	COT	Areia	Silte	Argila	Mineralogia
		(mg.dm <sup>-3</sup> )			(cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )						(%)	(g.kg <sup>-1</sup> )				
P1	4,2	55	74	127	0,7	1,2	0,9	7,3	2,5	9,8	26	40	475	259	266	Quartzo, caulinita, haloisita, illita, muscovita e vermiculita
P2	5,5	99	59	16	-	3,3	2,0	3,3	5,9	9,2	64	41	468	269	263	
P3	4,5	21	86	6	0,3	2,1	1,6	2,6	4,0	6,7	60	6	515	135	350	
P4	3,8	16	121	3	1,4	0,8	2,0	4,5	3,2	7,6	42	3	365	184	451	
P5	6,9	25	121	39	-	4,3	0,9	0,8	5,6	6,4	87	23	524	167	309	
P6	6,8	23	300	89	-	7,4	1,4	1,5	9,7	11,2	87	27	485	257	258	
P7	6,7	51	156	24	-	4,6	1,1	1,2	6,3	7,5	85	10	571	170	259	

S: soma das bases trocáveis; CTC: capacidade de troca catiônica; V: saturação por bases; COT: carbono orgânico total.

A concentração de Cd variou de 0,06 a 3,2 mg.kg<sup>-1</sup>; a de Cr variou de 6 a 140 mg.kg<sup>-1</sup>; a de Cu variou entre 3 e 917 mg.kg<sup>-1</sup>; e a de Ni variou de 1 a 1.934 mg.kg<sup>-1</sup>. A variação observada para a concentração de Pb foi de 12 a 2.808 mg.kg<sup>-1</sup>; e o Zn teve suas concentrações variando de 17 a 2.429 mg.kg<sup>-1</sup>.

A validação do método de extração com água-régia pela comparação com o método USEPA 3051A é reforçada quando se avalia a área contaminada pertencente à CENTRES utilizando os valores orientadores da legislação brasileira (BRASIL, 2009). Na ausência de valores de referência de qualidade para solos do Rio de Janeiro, foram utilizados os disponíveis para São Paulo (Tabela 3), assim como feito por Guedes *et al.* (2012). Foram utilizados valores de investigação para um

cenário industrial (VII), por causa da natureza do empreendimento e para se comparar com o pior cenário possível (CETESB; GTZ, 2001).

Independentemente da metodologia de extração utilizada, pode-se classificar a área como solo classe 4, pois apresenta concentrações médias de Cu, Ni, Pb e Zn (Tabela 3) acima do valor de investigação industrial preconizado pela legislação brasileira (CETESB; GTZ, 2001; BRASIL, 2009). Os dois métodos de extração indicam que a região onde se coletou a amostra P1 está contaminada com teores de Zn aproximadamente 10% acima do VII para esse metal em solo. Já a região referente à amostra P6 se encontra contaminada com concentrações de Ni 42% acima do VII. Além da poluição superficial, foi verificado que alguns metais estão sendo lixiviados em profundidade, estando o *hot spot* da

**Tabela 2** - Resultados obtidos na aplicação do teste de identidade para comparação dos métodos de extração com água-régia e o recomendado pela United States Environmental Protection Agency (USEPA) 3051A e determinação dos metais por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado.

Elemento	n	B <sub>0</sub>	B <sub>1</sub>	r	ê	F (H <sub>0</sub> )	tê	r ≥ (1 -  ê )	Conclusão
Água-Rrégia x USEPA 3051									
Cd	39	0,018 <sup>ns</sup>	0,982 <sup>ns</sup>	0,983	0,065	0,205 <sup>ns</sup>	0,861 <sup>ns</sup>	Sim	Água-régia=USEPA 3051A
Cr	39	1,342 <sup>ns</sup>	0,972 <sup>ns</sup>	0,988	0,014	0,700 <sup>ns</sup>	0,711 <sup>ns</sup>	Sim	Água-régia=USEPA 3051A
Cu	39	-2,585 <sup>ns</sup>	1,027 <sup>ns</sup>	0,996	0,017	1,754 <sup>ns</sup>	0,873 <sup>ns</sup>	Sim	Água-régia=USEPA 3051A
Ni	39	1,429 <sup>ns</sup>	0,988 <sup>ns</sup>	1,000	0,026	5,601 <sup>ns</sup>	1,699 <sup>ns</sup>	Sim	Água-régia=USEPA 3051A
Pb	39	-0,760 <sup>ns</sup>	1,004 <sup>ns</sup>	0,997	0,014	0,061 <sup>ns</sup>	0,745 <sup>ns</sup>	Sim	Água-régia=USEPA 3051A
Zn	39	-0,597 <sup>ns</sup>	1,001 <sup>ns</sup>	0,996	0,018	0,176 <sup>ns</sup>	0,776 <sup>ns</sup>	Sim	Água-régia=USEPA 3051A

n: número de determinações; B<sub>0</sub>: intercepto da regressão; B<sub>1</sub>: coeficiente da regressão linear; r: coeficiente de correlação linear simples; ê: erro médio; F(H<sub>0</sub>): teste F; t<sub>ê</sub>: teste t para o erro médio; USEPA: United States Environmental Protection Agency; <sup>ns</sup>não significativo a 5%.

**Tabela 3** - Resultados obtidos na determinação de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (mg.kg<sup>-1</sup>) por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado com os desvios padrão relativos (%) entre parênteses (n=3).

Amostra	Água-régia						USEPA 3051					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
P1	0,8 (7)	23 (8)	12 (10)	24 (11)	25 (6)	<b>2189 (6)</b>	0,8 (10)	23 (4)	14 (8)	23 (8)	23(4)	<b>2197 (9)</b>
P2	0,7 (5)	14 (7)	7 (5)	9 (10)	23 (16)	287 (4)	0,7 (6)	14 (7)	8 (5)	8 (7)	21(7)	288 (1)
P3	0,4 (24)	12 (7)	3 (6)	3 (3)	13 (3)	87 (11)	0,5 (13)	11 (5)	3 (6)	3 (12)	12(9)	82 (22)
P4	0,4 (10)	8 (10)	2 (2)	1 (6)	15 (5)	18 (6)	0,3 (6)	7 (12)	2 (4)	1 (2)	16(5)	17 (12)
P5	2,2 (9)	140 (7)	<b>607 (2)</b>	<b>1710 (3)</b>	<b>2808 (4)</b>	<b>2036 (7)</b>	2,6 (1)	157 (3)	<b>632 (2)</b>	<b>1747 (3)</b>	<b>2760(4)</b>	<b>2112 (6)</b>
P5.1	2,6 (6)	134 (5)	<b>917 (3)</b>	<b>1934 (8)</b>	<b>2577 (5)</b>	<b>2429 (1)</b>	2,9 (5)	125 (6)	<b>854 (4)</b>	<b>1945 (6)</b>	<b>2572(4)</b>	<b>2295 (4)</b>
P5.2	1,5 (8)	57 (13)	235 (8)	<b>664 (7)</b>	<b>1040 (6)</b>	850 (4)	1,2 (9)	62 (1)	237 (19)	<b>663 (6)</b>	<b>1084(10)</b>	847 (6)
P6	2,6 (8)	123 (3)	94 (4)	<b>184 (9)</b>	211 (8)	357 (6)	2,4 (14)	124 (14)	94 (11)	<b>173 (12)</b>	213(1)	346 (2)
P6.1	3,2 (6)	135 (6)	82 (3)	113 (12)	122 (16)	430 (4)	3,0 (6)	136 (10)	82 (5)	115 (8)	115(5)	465 (6)
P6.2	2,1 (12)	123 (5)	60 (3)	63 (9)	57 (4)	337 (6)	2,3 (2)	118 (10)	62 (10)	65 (10)	52(12)	315 (4)
P7	0,8 (2)	40 (3)	25 (2)	37 (16)	43 (11)	64 (4)	0,7 (12)	41 (11)	24 (9)	36 (11)	47(1)	66 (5)
P7.1	0,3(42)	11(14)	5 (8)	4 (10)	14 (3)	30 (12)	0,3 (71)	10 (1)	5 (12)	4 (10)	14(15)	29 (9)
P7.2	0,06(67)	6(9)	4 (8)	2 (11)	19 (2)	30 (7)	0,06 (89)	7 (4)	3 (8)	2 (7)	19(8)	31 (8)

USEPA: United States Environmental Protection Agency; concentrações de metais em *itálico* representam os resultados acima do valor de prevenção e em **negrito**, acima do valor de investigação para um cenário industrial de acordo com a legislação brasileira (BRASIL, 2009).

poluição da área estudada no ponto 5. Nesse ponto, o Cu apresenta valores no limite do VII na camada mais superficial, 0 a 10 cm (P5), e 53% acima do VII na camada 10 a 20 cm (P5.1).

Mesmo sendo conhecida a baixa mobilidade de Pb em solos (ALLOWAY, 1995; GUEDES *et al.*, 2012), foi observado que esse metal está sendo lixiviado verticalmente no ponto 5, pois apresentou concentrações 212% acima do VII na camada 0 a 10 cm (P5) e 16% acima do VII na camada 20 a 30 cm (P5.2). Assim como neste estudo, Guedes *et al.* (2012), ao avaliarem as concentrações de Pb em amostras de solo de uma área de descarte e destruição de munições militares, na cidade de Seropédica, Rio de Janeiro, também identificaram elevadas concentrações nas camadas mais superficiais e deduziram que, caso a capacidade relativa de retenção do solo fosse ultrapassada por altas concentrações de Pb, o mesmo migraria para camadas mais profundas.

O Ni apresentou-se como o poluente mais impactante na área da CENTRES, em especial no ponto 5, pois suas concentrações variaram de 14 vezes acima do VII na camada 10 a 20 cm (P5.1) a 4 vezes acima do VII na camada 20 a 30 cm (P5.2). A poluição pelo Ni pode ser devido à natureza dos resíduos descartados por muito tempo pela Casa da Moeda do Brasil na área (FINAMORE, 2010; PINTO, 2001; SANTOS *et al.*, 2014). Finalmente, foi observado que o Zn apresenta uma concentração 2% acima do VII na camada mais superficial (P5) e

22% acima do VII na camada adjacente (P5.1). Os baixos teores de carbono orgânico total e CTC da amostra P5, a granulometria franco-argiloarenosa e a drenagem acentuada proporcionaram um ambiente que favorece a lixiviação vertical dos metais, mesmo possuindo um valor artificial de pH muito superior ao da amostra controle.

## CONCLUSÕES

A extração com água-régia apresentou características analíticas comparáveis ao método USEPA 3051A para as determinações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos por ICP OES. Além disso, os resultados obtidos para todos os metais estudados utilizando água-régia como extrator foram estatisticamente semelhantes aos encontrados pela extração USEPA 3051A. Portanto, nas condições testadas, pode-se recomendar o uso alternativo da extração com água-régia para a determinação das concentrações desses elementos em amostras de solo.

O uso da água-régia não comprometeu a avaliação do grau de contaminação da área impactada da CENTRES para todos os metais estudados. Após mais de 20 anos de estocagem inadequada de resíduos industriais perigosos, a área da CENTRES se encontrava altamente degradada por concentrações de metais acima do valor máximo para solos localizados em zonas industriais, necessitando ações para uma imediata remediação ambiental.

## REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B.J. (1995) *Heavy metals in soils*. 2. ed. Nova York: John Wiley. 339 p.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). (2009) Resolução CONAMA nº 420, de 28/12/2009. Dispõe sobre critérios e valores 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. Brasil: CONAMA.
- CHEN, M. & MA, L.Q. (1998) Comparison of four digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida soils. *Journal Environmental Quality*, v. 27, p. 1294-1300. <https://doi.org/10.2134/jeq1998.00472425002700060004x>
- CHEN, M. & MA, L.Q. (2001) Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society American Journal*, v. 65, p. 491-499. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.652491x>
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB); Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit GmbH (GTZ). (2001) *Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas*. 2. ed. São Paulo: CETESB. 389 p.
- DONAGEMMA, G.K.; CAMPOS, D.V.B.; CALDERANO, S.B.; TEIXEIRA, W.G.; VIANA, J.H.M. (Orgs.). (2011) *Manual de métodos de análise de solos*. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos. 230 p. (Embrapa Solos. Documentos, 132).
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). (2006) Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 412 p.
- FADIGAS, F.S.; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO, A.A. (2002) Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. *Bragantia*, v. 61, p. 151-159. <http://dx.doi.org/10.1590/S0006-87052002000200008>
- FINAMORE, R. (2010) Contaminação do solo e conflitos: o caso da empresa Centres. *Revista de Gestão Social e Ambiental*, v. 4, p. 119-135. <https://doi.org/10.24857/rgsav4i3.332>
- GUEDES, J.N.; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.; CEDDIA, M.B.; VILELLA, A.L.O.; TOLON-BECERRA, A.; LASTRA-BRAVO, X.B. (2012) Concentration and spatial distribution of lead in soil used for ammunition destruction. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 89, p. 775-781. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0790-9>

- INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION (ISO). (1995) *ISO 11466: Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia*. Genebra: ISO.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. (2001) *Trace elements in soils and plants*. 3. ed. Boca Raton, Flórida: CRC Press. 413 p.
- LEITE, H.G. & OLIVEIRA, F.H.T. (2002) Statistical procedure to test identity between analytical methods. *Communication Soil Science and Plant Analyses*, v. 37, p. 1105-1118. <https://doi.org/10.1081/CSS-120003875>
- MELAKU, S.; DAMS, R.; MOENS, L. (2005) Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Microwave acid digestion versus aqua regia extraction. *Analytica Chimica Acta*, v. 543, p. 117-123. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2005.04.055>
- PAVLÍCKOVÁ, J.; ZBÍRAL, J.; CIZMÁROVÁ, E.; KUBÁN, V. (2003) Comparison of aqua regia and HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procedures for extraction of Tl and some other elements from soils. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, v. 376, p. 118-125. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-003-1845-x>
- PINTO, E.M. (2001) *Principais dificuldades de gerenciamento de resíduos industriais no Estado do Rio de Janeiro: o caso CENTRES - Centro Tecnológico de Resíduos, localizado no município de Queimados*. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- SANTOS, M.C.B.; MADDOCK, J.E.L.; BERTOLINO, L.C.; SANTELLI, R.E.; SOARES, R. (2014) Resíduo Industrial: Onde depositar? *Ciência Hoje*, v. 53, p. 32-35.
- SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; CAMPOS, D.V.B.; MONTEIRO, M.I.C.; CARNEIRO, M.C.; SANTELLI, R.E.; BERNARDI, A.C.C. (2012) Comparação de métodos convencional e alternativo para determinação de sódio, potássio e fósforo em extratos de solos obtidos com solução Mehlich-1. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 36, p. 105-112. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832012000100012>
- SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; CAMPOS, D.V.B.; MONTEIRO, M.I.C.; SANTELLI, R.E.; BERNARDI, A.C.C. (2013) Comparação de métodos convencional e alternativo para determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em extratos de solos obtidos com solução Mehlich-1. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 37, p. 707-714. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832013000300017>
- SPOSITO, G. (1989) *The Chemistry of Soils*. Nova York, Oxford: Oxford University Press. 277 p.
- US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). (1997) *Method 3051A: Microwave assisted acid dissolution of sediments, sludges, soils, and oils*. 2. ed. Washington, DC: US Government Printing Office.

