

Elementos-traço em áreas de vegetação nativa e agricultura intensiva do Estado de Mato Grosso determinados por Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total ⁽¹⁾.

María Aparecida Pereira Pierangeli⁽²⁾; Geila Santos Carvalho⁽³⁾; João José Marques⁽⁴⁾; Camila de Andrade Carvalho⁽⁵⁾; Luiza Maria Pereira Pierangeli⁽⁵⁾; Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do projeto AgroMetais - Rede de pesquisa em Elementos-traço e sustentabilidade agrícola no Brasil (Processo CNPq 562773/2010-0).

⁽²⁾ Professor; Universidade do Estado de Mato Grosso (UNEMAT); Pontes e Lacerda, Mato Grosso; mapp@unemat.br;

⁽³⁾ Pós-doutoranda no Departamento de Ciência do Solo (DCS) da Universidade Federal de Lavras (UFLA); Lavras, MG; Bolsista PNP/CAPE; geilacarvalho@gmail.com; ⁽⁴⁾ Professor do DCS/UFLA; guilherm@dcs.ufla.br; ⁽⁵⁾ Aluno de graduação em Agronomia e Iniciação Científica do DCS/UFLA

RESUMO: Por meio de espectroscopia de raios-X por reflexão total (TXRF), esse trabalho avaliou os teores de elementos-traço (ETs) em solos de área de agricultura intensiva (AI) e vegetação nativa (VG) do Estado de Mato Grosso. Coletaram-se amostras de solo (0,0-0,2 m) em 12 municípios, sendo selecionadas, em cada, três áreas de AI e três de VG. Os teores dos ETs determinados no aparelho de TXRF S2 Picofox™ foram comparados com os teores resultantes da leitura em espectrometria de absorção atômica de chama ou forno de grafite (FAAS/GFAAS) após digestão pelo método USEPA 3051A. Em AI e VG, respectivamente, os teores médios dos ETs por TXRF, em mg kg⁻¹, foram: Cr 69 e 62; Zn 16 e 8; Pb 28 e 21; Mn 56 e 42; As 2 e 2; Cu 9 e 8; Ni 2 e 2. Para os ETs detectados houve correlação linear ($p < 0,001$) positiva entre os métodos, sendo os teores em TXRF superiores aos obtidos por FAAS/GFAAS, exceto As. Todos os elementos analisados estão dentro das faixas de teores relatados para solos não contaminados.

Termos de indexação: Metal pesado, FAAS/GFAAS, TXRF

INTRODUÇÃO

Na análise de elementos-traço (ETs), como por exemplo, As, Cd, Pb, Cu, Zn e Se podem ser utilizadas várias técnicas analíticas, sendo a espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS) e forno de grafite (GFAAS) as mais comuns (Sardans et al, 2011; Marguí et al., 2010). Porém, várias outras técnicas têm sido desenvolvidas para simplificar as análises de ETs. Entre essas, a utilização da Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF) tem crescido muito nos últimos anos para a determinação analítica da composição elementar em diferentes áreas do conhecimento, uma vez que essa técnica tem se mostrado versátil

para aplicação em diversas matrizes, incluindo o solo (Stosnach, 2005; Marguí et al., 2010; Sardans et al., 2011). Tsuji et al. (2012) apresentam uma ampla revisão bibliográfica sobre o avanço em espectrometria de Raios-X (XRF), destacando as inovações e os vários campos de aplicação da TXRF.

Entre as vantagens relacionadas ao uso da TXRF na determinação da composição elementar de uma matriz, se destacam a versatilidade, simplicidade operacional e rapidez no preparo das amostras (Stosnach, 2005; Marguí et al., 2010; Tsuji et al., 2012). Como desvantagens, os mesmos autores destacam: 1) o Hg não é detectado, pois normalmente volatiliza durante o preparo das amostras; 2) os elementos Sb (linha K α 26,4 k eV), Ag (linha K α 22,2 k eV) e Cd (linha K α 23,1 k eV) entre outros só podem ser detectados pelas linhas energéticas de baixa intensidade (linhas L) quando se usa tubos de Raios-X de Mo (linha K α 17,5 k eV) – em caso de amostras de solo e sedimentos a linha L desses elementos é parcial ou totalmente sobreposta pelas intensas linhas K do cálcio e potássio presentes na matriz, cujas linhas L são próximas aos valores de energia de suas linhas L; 3) no caso de matrizes complexas, tais como o solo, o alto conteúdo de elementos na matriz ocasiona aumento do ruído de fundo (background), diminuindo o LD; e 4) elementos tais como o Zr, Nb e Tc não podem ser determinados pois suas linhas K são sobrepostas pelo pico da linha K do Mo (elemento presente no tubo de raios-X).

Sendo assim, considerando a rapidez e simplicidade da técnica, esse trabalho objetivou avaliar o uso de um aparelho de TXRF portátil, de bancada, na determinação de Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Se, Hg e Pb em amostras de solo de áreas de agricultura intensiva e vegetação nativa de várias localidades do Estado de Mato Grosso, comparando os resultados com os obtidos por FAAS/GFAAS.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização desse trabalho foram coletadas amostras de solo na profundidade de 0-0,20 m em áreas de agricultura intensiva e de vegetação nativa do Estado de Mato Grosso. Em cada município, ao acaso e, tendo em vista a facilidade de acesso, selecionaram-se três áreas de agricultura intensiva representadas por lavouras de milho, soja e algodão e três áreas de vegetação nativa, totalizando seis áreas por região. A preparação das amostras de solo para análise no TXRF foi adaptada da preconizada no manual que acompanha o equipamento (S2 Picofox™ da Bruker). Para protocolos de QA/QC foi usado o material de referência BCR142R. Resumidamente as amostras foram trituradas com o auxílio de pistilo e gral de ágata, devidamente descontaminado e higienizado após cada amostra, e tamisadas em malha de nylon de 150 µm de abertura. Depois foram pesados 50 mg da amostra em tubos tipo Falcon, nos quais se adicionaram 2,5 mL de solução de Triton® X-100 a 5% v/v e 0,5 mL de solução de Gálio 10 mg kg⁻¹, resultando em concentração final de Ga igual a 1,667 mg kg⁻¹. Cada tubo foi agitado em agitador tipo Vórtex, obtendo-se, assim, uma suspensão homogênea. Imediatamente após a agitação foi retirada uma alíquota de 10 µL da suspensão a qual foi gotejada no centro de um porta amostra de quartzo, devidamente limpo. Para protocolos de QA/QC foi usado o material de referência BCR142R, além da inclusão de brancos em todas as baterias de digestão. Cada amostra foi lida em duplicata durante 300 s. Alguns parâmetros técnicos do aparelho de TXRF S2 Picofox™ utilizado são: voltagem 20 kV; corrente 0,602 mA; Anodo de Mo; monocromador 17.500 multicamadas; detector de Si; fonte de raios-X tubo de cerâmica metal, resfriado a ar, MCB50-0.7G; alvo de Mo com filamento de W; janela de Be 100 µm; energia 17,5 keV.

Os resultados foram submetidos à análise estatística, estabelecendo-se como fontes de variação a região e o uso (agrícola ou vegetação nativa). Adicionalmente, os resultados das concentrações de cada elemento foram comparados com os teores FAAS/FGAAS, após extração seguindo metodologia USEPA 3051A (USEPA, 1998).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da recuperação do material de referência BCR142R, valores do branco, limite de detecção e a porcentagem de amostras de solos

das áreas amostradas em que cada elemento foi detectado são mostrados na Tabela 1. Segundo Marguí et al. (2010), o LD, o qual é o menor valor detectado em função da intensidade do ruído de fundo, é influenciado pela complexidade da composição da matriz. Quanto mais complexa é a matriz, tais como solos e sedimentos, maiores tendem a ser os LDs. Esse fato, além de outros relacionados na literatura (Stosnach, 2005; Tsuji et al., 2012) fez com que elementos naturalmente presentes em baixas concentrações, tais como Se, Cd e Hg no solo não fossem detectados (Tabela 1).

Quando se comparam os métodos de quantificação, os teores dos ETs determinados no TXRF foram superiores aos teores determinados em FAAS/GFAAS, exceto o Hg, que não foi detectado por ambos os métodos (Figura 1) e o As, cujos teores foram menores no TXRF. Teores mais elevados pelo TXRF eram de se esperar haja vista ser uma radiação que consegue penetrar em toda a amostra, enquanto que o método 3051A não extrai os teores totais, pois não quantificam os elementos presos na rede cristalina dos argilominerais presentes no solo, nem tampouco os elementos que estão na forma de compostos químicos (USEPA, 1998). Teores mais baixos de As no TXRF podem estar relacionados ao fato de que As e Pb produzem espectros K α em níveis energéticos muito próximos (10,5 e 10,6 keV, respectivamente), o que gera uma interferência espectral mútua quando os dois elementos estão presentes na amostra (Stosnach, 2005). Além disso, tem-se o fato de o As ser um dos elementos químicos que são facilmente volatilizados.

Corroborando com outros estudos em várias matrizes (Stosnach, 2005; Marguí et al., 2010), houve correlação linear positiva entre os teores dos elementos analisados determinados por FAAS/FGAAS e TXRF, sendo os coeficientes de correlação de Pearson ($P < 0,01$) iguais a: Pb (0,74); Cr (0,67); Mn (0,73); Ni (0,50); Cu (0,60); Zn (0,56); e As (0,50). Quando se comparam os resultados do percentil 75 e 90 dos ETs obtidos pela TXRF (Tabela 2) com os valores de referência de ETs em solos relatados na literatura (CETESB, 2005; Payes et al., 2010), verifica-se que os valores obtidos no presente estudo são bem distintos daqueles, exceto para o As (tanto os valores de P 75 quanto P 90) e para o Pb, em relação aos valores relatados em CETESB (2005), quando se considera o P 75. Cobre, Ni e Zn são inferiores aos valores relatados em CETESB (2005) e por Payes et al. (2010), o que deve ser resultante das influências pedológicas e metodológicas na determinação dos ETs. Devido a isso, talvez seja mais interessante estabelecer comparações com os

valores de prevenção (concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais) estipulados pela resolução CONAMA n° 420/2009 (Brasil, 2009). Nesse caso, verifica-se (Tabela 2) que os solos avaliados apresentam concentrações de Mn, Ni, Zn, Cu, As, Se, Hg e Pb muito abaixo dos valores estabelecidos na legislação do Brasil. No entanto, observou-se que os teores de Cr ultrapassam os limites estabelecidos, sendo o caso de se pensar se esses solos estão contaminados com Cr ou se os valores de prevenção para este elemento não representam as condições naturais existentes no Estado de Mato Grosso.

CONCLUSÕES

1. A técnica de espectrometria de raios-X por reflexão total usando suspensões de solo se mostrou adequada para a determinação de Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As e Pb em solos, de forma rápida e simples;
2. Não foi possível a determinação de Se e Cd pela técnica de espectrometria de raios-X por reflexão total;
3. Houve boa correlação entre os teores dos elementos determinados por espectroscopia de absorção atômica e espectrometria de raios-X por reflexão total.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio do CNPq e a CAPES pela concessão da bolsas de pesquisa aos autores deste estudo, à Universidade Federal de Lavras e à FAPEMIG pelo apoio financeiro para a realização desse estudo.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução n° 420/2009. Disponível em <<http://www.mma.gov/port/conama/legiabre.cfm.htm>> Acesso em maio 2012.

CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrâneas do Estado de São Paulo. São Paulo, 2001. 232p.

MARGUÍ, E.; FLOOR, G.H.; HIDALGO, M.; KREGSMER, P.; ROMÁN-ROSS, G.; STROLI, C.; QUERALT, I. Analytical possibilities of Total Reflection X-Ray Spectrometry (TXRF) for trace selenium determination in soils. *Analytical Chemistry*, 82:7744-7751, 2010.

SARDANS, J.; MONTES, F.; PENUELAS, J. Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry to

Determine As, Cd, Cr, Cu, Hg, and Pb in Soils and Sediments: A Review and Perspectives. *Soil and Sediment Contamination*, 20:447-491, 2011.

STOSNACH, H. Environmental trace-element analysis using a benchtop Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer. *Analytical Science*, 21:873-876, 2005.

TSUJI, K.; NAKANO, K.; TAKAHASHI, Y.; NAYASHI, K.; CHUL-UN, R. X-ray spectrometry: fundamental and applied. *Analytical Chemistry*, special Issue: reviews in analytical chemistry, 84:636-668, 2012.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1996. Method 3050B - Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils, Revision 2, Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>>. Acessado em 10/05/2010.

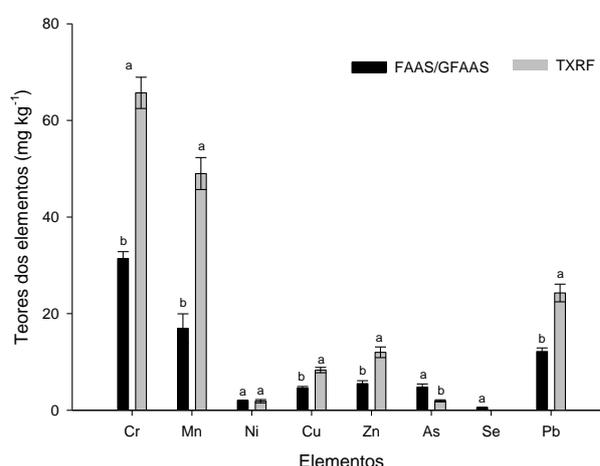


Figura 1 - Teores médios de alguns elementos químicos, quantificados por espectrometria de absorção atômica de chama ou forno de grafite (FAAS/GFAAS) e espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF), em solos coletados em áreas agrícolas e vegetação nativa do Estado de Mato Grosso.

Tabela 1 - Porcentagem de recuperação do material de referência BCR142R, valores do branco, limites de detecção (LD) e porcentagem de amostras em que cada elemento foi detectado em amostras de solo coletadas em várias localidades do Estado de Mato Grosso.

Elemento	LD ¹	Recuperação material referência	Valores do branco	Amostras em que o elemento foi detectado
	mg ⁻¹ kg	-----%-----	-----mg ⁻¹ kg-----	%
Cr	0,05	nd	nd	100
Mn	0,04	63	nd	100
Ni	0,02	52	0,03	51
Cu	0,01	73	0,02	100
Zn	0,01	82	0,12	100
As	0,01	nd	nd	70
Cd	nd	nd	nd	0
Se	nd	0	nd	0
Hg	nd	0	nd	0
Pb	0,01	85	0,02	100

¹ média de 144 leituras (72 amostras de solo x 2 duplicatas); nd = não determinado ou não quantificado

Tabela 2 - Valores dos percentis 75 e 90 de teores de elementos-traços determinados por TXRF em amostras de solos do Estado de Mato Grosso e valores de referência de qualidade estabelecidos em solos de São Paulo (CETESB, 2005) e Espírito Santo (Payes et al., 2010).

Elemento	Área nativa		Área cultivada		Espírito Santo		São Paulo	Prevenção CONAMA 420/2009
	P 75	P 90	P 75	P 90	P 75	P 90		
	-----mg kg ⁻¹ -----							
As	2,6	3,7	2,3	3,0	12,8	14,3	3,5	15
Cr	76,4	88,8	82,0	94,5	54,3	68,8	40	75
Cu	7,9	11,6	11,1	14,4	5,9	10,8	35	60
Mn	39,4	66,5	51,6	99,2	137,8	253	nd	-
Ni	2,1	4,7	2,7	3,1	5,9	10,8	13	30
Pb	19,2	38,0	30,8	46,1	4,5	8,9	17	72
Zn	8,2	14,5	19,7	20,8	29,9	49,3	60	300

nd = não determinado