

Determinação multielementar de elementos-traço em solo proveniente de áreas impactadas⁽¹⁾.

Rui Miguel de Carvalho Júnior⁽²⁾; Jessee Severo Azevedo Silva⁽³⁾; Vera Lúcia Azzolin Frescura⁽⁴⁾; Fernando Jorge Santos de Oliveira⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e da PETROBRÁS;

⁽²⁾ Estudante de Pós Graduação, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis, SC, ruiqmc@yahoo.com.br;

⁽³⁾ Estudante de Pós Graduação, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina;

⁽⁴⁾ Professora, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina;

⁽⁵⁾ Petróleo Brasileiro S.A, Gerência de Meio Ambiente.

RESUMO: A contaminação ambiental por metais pode modificar os solos agrícolas, alterando assim o meio ambiente e, ainda, podendo desequilibrar a biodisponibilidade dos micronutrientes para as plantas. Estes elementos considerados potencialmente tóxicos (EPT) podem ser absorvidos diretamente pelos seres humanos e animais através da inalação das micropartículas de solo e/ou através da cadeia alimentar. Os EPT também podem ser lixiviados para as águas subterrâneas, contaminando recursos de água potável, causando, em ambos os casos, perigos para a saúde dos seres humanos e animais. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo desenvolver um método simples, preciso e com boa exatidão para quantificar As, Mo, Cu, Cr, Pb, Ni, V, Zn e Co em amostras de solo. As amostras foram digeridas em um forno com micro-ondas e a determinação dos analitos foi feita usando espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A exatidão do método foi verificada com a análise do material de referência certificado MESS-3 e do material de controle de qualidade Clay Soil LGCQ3004. Os valores de correlação linear para todos os analitos ($R = 0,999$), a precisão ($< 10\%$), expressos como desvio padrão relativo (RSD), e o limite de detecção com valores entre $0,3 \text{ ng g}^{-1}$ para Mo e 281 ng g^{-1} para Cu, foram adequados para análise de elementos-traço. O método proposto mostrou ser simples, rápido, preciso e altamente sensível para a determinação multielementar em amostras de solos sem contaminação antropogênica, bem como, solos provenientes de regiões impactadas.

Termos de indexação: elementos potencialmente tóxicos, análise de solo e ICP-MS.

INTRODUÇÃO

A presença de metais no solo pode ser tanto de origem natural como antropogênica. O solo há muito tem sido usado como depósito de lixo. No entanto, hoje em dia é tido como um dos meios mais

promissores para a reciclagem de diversos resíduos, cuja finalidade pode ainda incluir a melhoria das condições físicas do solo e, ou, o fornecimento de nutrientes às plantas. Porém, estes mesmos resíduos podem apresentar alto teor de metais, levando à toxidez do solo onde estão sendo reciclados. Diferente dos contaminantes orgânicos, os metais não podem ser degradados a CO_2 e H_2O , e são em sua maioria bioacumulados e, no caso de alguns elementos, hiperacumulados por plantas que possuem esta propriedade (Brooks et al., 1981; Reeves & Brooks, 1983). Alguns elementos-traço são considerados essenciais do ponto de vista biológico, enquanto outros não o são (Mengel & Kirkby, 1979; Jiang & Singh, 1994). Entretanto, mesmo aqueles considerados essenciais podem, sob condições específicas, causar impactos negativos, constituindo-se assim em contaminantes ou poluentes de solo, água e nas plantas (Mengel & Kirkby, 1979), além de riscos à saúde humana.

A permanência de metais em solo pode ser indefinida, tanto no que diz respeito ao tempo de permanência, às espécies presentes e à concentração, e dessa forma favorecer a absorção pelas plantas e a entrada na cadeia alimentar, tendo como resultado riscos à saúde humana. Embora a solubilidade destes metais pesados dependa da forma como estes se encontram no solo, o pH do solo também é um fator que pode afetar a solubilidade destes elementos. À medida que o pH diminui, a solubilidade do Cd, Cu, Hg, Ni e Zn pode aumentar (Manzato, et al., 2002).

Dentro deste ponto de vista, torna-se necessário o monitoramento de elementos-traço, já que em alguns casos estes elementos podem ser responsáveis pela redução do crescimento de algumas espécies de plantas, e.g., o bário mesmo em quantidades suportáveis por plantas de feijão pode reduzir à absorção de potássio nas suas vias foliares (Llugany, 2000). Já o arsênio inorgânico é tóxico para a maioria das plantas, podendo levar a inibição da absorção de fosfato. Isto pode ser explicado pela semelhança química entre os íons de

arsenato e o fosfato (Nascimento, 2009). Assim, sugere-se que uma elevada concentração de arsênio nos solos poderá reduzir o rendimento do plantio. Além destes, o chumbo pode causar vários sintomas de toxicidade nas plantas, como redução de crescimento, clorose e escurecimento do sistema radicular. A inibição do crescimento radicular pode ser explicado pelo efeito induzido do Pb na divisão celular da raiz (Sandstorm, 2001).

Dentro destes pressupostos, é evidente a necessidade de desenvolver métodos para determinar as concentrações de elementos-traço em solo. Assim, este trabalho tem como objetivo apresentar um método analítico para quantificar As, Mo, Cu, Cr, Pb, Ni, V, Zn e Co em amostras de solos, que foram alvo de um acidente ambiental provocado por uma indústria petroquímica, para que posteriormente seja possível executar uma ação corretiva para estes elementos reduzindo suas concentrações a níveis aceitáveis no solo e, assim, minimizando os passivos ambientais proveniente deste impacto.

MATERIAL E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), modelo NexION 300D (Perkin Elmer-Sciex, Thornhill, Toronto, Canadá) com um sistema de geração do aerossol por nebulizador concêntrico com câmara ciclônica e argônio (White Martins, SP, Brasil). Foram usados cone amostrador e *skimmer* de platina, tendo o desempenho do equipamento checado usando critérios de sensibilidade, nível de óxidos e íons de dupla carga descrito no manual do instrumento, informado pelo fabricante.

A fim de garantir alto índice de pureza dos ácidos, foi utilizado um destilador de quartzo (Kurner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha) bidestilando os ácidos abaixo dos seus pontos de ebulição. A purificação da água a uma resistividade de 18,2 M Ω foi obtida usando um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA).

Todas as soluções de calibração foram preparadas a partir de soluções padrão com alto índice de pureza.

A verificação da exatidão do método foi avaliada através de um material de referência certificado (MESS – 3 Marine Sediment Reference Materials) e de uma amostra de solo com valores informados (LGCQ 3004 – Clay Soil), comparando os resultados obtidos com os valores certificados e com os valores informados.

A precisão do método foi verificada pelo cálculo do desvio padrão relativo. O limite de detecção (LD) foi calculado conforme descrito na equação 1.

$$LD = \frac{3 \times SD}{A} \quad \text{Equação 1}$$

Onde, SD é o desvio padrão de 10 medidas do branco da amostra e A é a inclinação da curva de calibração obtida entre os pontos 5 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. E, ainda o limite de quantificação (LQ) do método foi estabelecido sendo 3,3 vezes o LD.

Além destes valores, o intervalo de confiança foi estabelecido conforme a equação 2.

$$\mu = \frac{t - \text{student} \times SD}{\sqrt{n-1}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde, *t*-student, para 95% de confiança, para o número de replicatas (n) igual a 3 este valor é 4,3; o SD é o desvio padrão entre a medida da triplicata das amostras.

Tratamentos e amostragens

Para o presente estudo foram consideradas seis amostras, sendo três destas, de solo comercial, *i.e.*, com baixa quantidade de contaminantes, e três amostras de solo proveniente de uma área impactada pela disposição de resíduos do refino de petróleo, além da amostra de referência certificada e da amostra contendo valores informados.

Uma massa de aproximadamente 100 mg foi diretamente pesada nos frascos de Teflon®. Primeiramente foram adicionados 4 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 1 mL de HCl bidestilados, 1 mL de H₂O₂ e 500 μL de HF destilado, seguindo com esta mistura para o programa de temperatura (**Tabela 1**) usando forno de micro-ondas. Na segunda etapa após o resfriamento à temperatura ambiente, foram adicionados à mistura 4 mL de ácido bórico saturado (5 % m/v) seguindo novamente da aplicação do mesmo programa do forno de micro-ondas, resultando na solubilização total da amostra.

Tabela 1 - Programa de temperatura do forno de micro-ondas usado para digestão das amostras

Tempo (min.)	Temperatura 1 (°C)	Temperatura 1 (°C)
2:30	20	85
4:00	85	150
5:00	150	210
20:00	210	210

Após a digestão, as amostras foram transferidas e avolumadas para 50 mL em frascos de polietileno. Antes das medidas por ICP-MS foi necessário a

diluição de 10 vezes das amostras e os analitos selecionados para as medidas foram com base nos potenciais contaminantes típicos do refino de petróleo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises foram realizadas utilizando um ICP-MS para determinação dos elementos-traço. Os parâmetros de mérito obtidos para a determinação multielementar dos metais em amostras de solo, bem como, no material de referência certificado e na amostra contendo valores informados utilizando a calibração externa com padrões aquosos são apresentados na **Tabela 2**. Os valores para o coeficiente de correlação linear (R) estão dentro dos valores considerados satisfatórios e, os limites de quantificação foram adequados para a medida de elementos-traço nas amostras.

Tabela 2 - Parâmetros de mérito para determinação dos analitos para amostras de solo.

Isótopo	Inclinação (L μg^{-1} s $^{-1}$)	R	LQ (ng g $^{-1}$)
⁹⁸ Mo	7663,14	0,99994	0,3
⁶³ Cu	6264,21	0,99995	281,2
⁷⁵ As	1935,35	0,99992	7,9
⁵² Cr	11537,4	0,99996	6,9
²⁰⁸ Pb	30625,1	0,99993	2,3
⁶⁰ Ni	3044,62	0,99995	6,9
⁵¹ V	12066,1	0,99995	19,5
⁶⁶ Zn	1732,03	0,99985	82,2
⁵⁹ Co	14273,4	0,99997	0,66

Na **Tabela 3** são apresentados os valores das concentrações dos analitos nas amostras de referência certificada (MESS – 3) e na amostra para o controle de qualidade (LGCQ3004). Conforme observado o método proposto apresentou boa exatidão, quando se compara os valores determinados com os valores de referência, levando em consideração seus devidos intervalos de confiança.

Na **Tabela 4** são apresentados os valores das concentrações dos analitos, para determinação nas amostras de solo. Conforme observado para o molibdênio os valores encontrados no solo impactado estão abaixo do LQ, não apresentando evidências de contaminação por este elemento. Os valores de concentração encontrados nas amostras de solo impactado para os demais analitos, apresentaram valores abaixo dos orientadores sugeridos pela CONAMA 420/09 para área industrial. Para o solo comercial, todos os valores de concentração também ficaram abaixo dos

índices orientadores sugeridos pela CONAMA 420/09, além de apresentarem concentrações abaixo dos valores encontrados para a amostra de referência certificada.

CONCLUSÕES

A metodologia proposta demonstrou ser simples, rápida, sensível e com boa seletividade mostrando-se adequada para determinar elementos-traço com elevada precisão e exatidão nas amostras de solo.

O método mostrou-se adequado para quantificar elementos-traço em solos com concentrações abaixo do permitido pelo órgão competente, ou seja, baixos teores de contaminantes antropogênicos, além da capacidade de quantificar solos provenientes de áreas impactadas. E, de acordo com o presente estudo, os solos estudados não podem ser considerados contaminados segundo a CONAMA 420/09 para áreas industriais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, ao CNPQ e à Petrobras pelo auxílio financeiro e colaboração para execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- BROOKS, R.R., *et al.* Studies on Manganese accumulating *Alyxia* from New Caledonia. *Taxonomy*, 30:420-423, 1981.
- Resolução CONAMA n^o 420, de 28 de dezembro de 2009.
- JIANG, Q. Q. & SINGH, B. R. Effect of different forms and sources of arsenic on crop yield and arsenic concentration. *Water Air, & Soil Pollution*, 74:321-343, 1994.
- LLUGANY, M.; *et al.* Assessment of barium toxicity in bush beans. *Archives Environmental Contamination and Toxicology*, 39:440-444, 2000.
- MANZATO, C.V.; *et al.* Uso agrícola dos solos brasileiros. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002.
- MENGEL, K. & KIRKBY, E.A. Principles of plant nutrition. 2 ed. Switzerland, Worblanfen- Bern: International Potash Institute, 1979. 593 p.
- NASCIMENTO, C. W. A.; *et al.* Fitoextração de metais pesados em solos contaminados: avanços e perspectivas. *Tópicos em Ciência do Solo*, 6:461-497, 2009.
- REEVES, R.D. & BROOKS, R.R.. Hyperaccumulation of lead and zinc by two metallophytes from mining areas in Central Europe. *Environmental Pollution Ser. A*, 31:277-285, 1983.
- SANDSTORM, B. Micronutrient interactions: effects on absorption and bioavailability. *The British Journal of Nutrition*, 85:181-185, 2001.

Tabela 3 - Valores das concentrações dos analitos ($\mu\text{g g}^{-1}$) utilizando material de referência certificado MESS-3 e material para controle de qualidade LGCQ 3004, com seus respectivos intervalos de confiança para $\mu = 95\%$ e $n = 3$.

Analito	MESS - 3		LGCQ 3004 – Clay Soil	
	Valor certificado	Valor determinado	Valor Informado	Valor Determinado
As	21,2 ± 1,1	24,8 ± 2,9	83	101,8 ± 22,3
Cr	105 ± 4	104 ± 10	*	*
Cu	33,9 ± 1,6	32,8 ± 2,9	300	255 ± 90
Co	14,4 ± 2,0	13,9 ± 1,5	36	30,5 ± 7,3
Pb	21,1 ± 0,7	23,1 ± 2,2	50	46,3 ± 9,2
Mo	2,78 ± 0,07	2,6 ± 0,3	*	*
Ni	46,9 ± 2,2	44,7 ± 4,1	61	64,7 ± 16,6
V	243 ± 10	236 ± 25	*	*
Zn	159 ± 8	176 ± 24	82	89,6 ± 22,3

* valor não informado

Tabela 4 - Valores das concentrações dos analitos ($\mu\text{g g}^{-1}$), para determinação dos elementos nas amostras de solo comercial e no solo impactado, com seus respectivos intervalos de confiança para $\mu = 95\%$ e $n = 3$.

Analito	Solo comercial 1	Solo comercial2	Solo comercial 3	Solo Impactado 1	Solo Impactado 2	Solo Impactado 3	CONAMA 420/09
As	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,3 ± 0,4	5,9 ± 0,9	10,1 ± 5,7	7,2 ± 2,7	150
Cr	28,0 ± 2,3	28,3 ± 0,1	31,4 ± 2,6	57,6 ± 16,1	66,6 ± 3,44	40,6 ± 0,4	400
Cu	23,4 ± 2,4	32,6 ± 0,5	28,9 ± 1,5	204,8±34,6	269,9±39,2	204,9±85,8	600
Co	3,9 ± 0,5	3,8 ± 0,1	4,3 ± 0,4	4,7 ± 0,7	6,3 ± 2,2	5,9 ± 0,5	90
Pb	34,6 ± 3,4	32,6 ± 0,4	33,9 ± 1,4	73,8 ± 13,2	90,2 ± 20,8	96,5 ± 10,9	900
Mo	0,7 ± 0,2	0,9 ± 0,3	0,5 ± 0,2	< LQ	< LQ	< LQ	120
Ni	11,1 ± 0,9	15,8 ± 1,7	11,5 ± 0,7	45,1 ± 10,1	62,4 ± 15,9	54,9 ± 20,4	130
V	64,9 ± 5,2	74,0 ± 1,9	77,9 ± 1,5	50,3 ± 3,3	57,4 ± 11,5	60,5 ± 6,2	1000
Zn	123,9 ± 13,3	111,9±15,6	98,7 ± 3,9	870,9 ± 75,5	1180,5±187,5	807,2±255,5	2000