

Desenvolvimento de metodologia de quantificação de mercúrio em solos por termodesorção associada à espectrometria de absorção atômica (TDEAA)⁽¹⁾.

Fernando Barbosa Igreja Filho⁽²⁾, Liliane Catone Soares⁽³⁾, Cláudia Carvalhinho Windmoller⁽²⁾, Maria Irene Yoshida⁽²⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da CAPES/CNPq.

⁽²⁾ Professor Associado Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte; Minas Gerais; fernando@qui.ufmg.br.

⁽³⁾ Estudante de pós-graduação, nível doutorado; Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte; Minas Gerais.

RESUMO: Em trabalhos anteriores, desenvolvemos uma metodologia de especiação qualitativa de mercúrio em solos empregando-se termodesorção associada à espectrometria de absorção atômica (TDEAA). Verificou-se que diferentes espécies de mercúrio e/ou diferentes formas de ligação do metal aos componentes do solo poderiam ser identificadas pelos seus padrões de termodesorção (temperatura) e que a área sob os picos se relacionava com as quantidades de mercúrio dessorvidas. Neste trabalho, buscamos a quantificação dessas espécies por TDEAA. Para tal, descrevemos o desenvolvimento do método e a sua avaliação, utilizando-se amostras certificadas de solo e sedimento, além de outras amostras de diferentes solos (textura e mineralogia), incubadas com Hg²⁺. Os resultados mostram que a TDEAA pode ser utilizada como método quantitativo, eficiente, rápido e que o método apresenta robustez e ausência de interferência de matriz.

Termos de indexação: especiação, metal pesado, termograma.

INTRODUÇÃO

A especiação do mercúrio é um fator crítico na determinação da sua mobilidade e reatividade (Kim et al., 2003). A mobilidade das espécies dependerá da solubilidade e da capacidade de retenção por fenômenos de sorção nas fases minerais e orgânicas do solo. Das formas inorgânicas, a espécie Hg²⁺ é a mais tóxica e móvel, contudo pode ser fortemente atenuada por quimiossorção em minerais de argila silicatados, óxidos de ferro e alumínio e pela matéria orgânica humificada (Biester e Scholz, 1997). O acesso às espécies de mercúrio ligadas às fases minerais dos solos é de extrema importância na determinação do potencial de risco. Portanto, os teores totais de mercúrio não refletem o real risco ambiental de solos contaminados por este metal, uma vez que o mesmo pode ser retirado da solução por vários mecanismos de interação com minerais do solo e com os componentes húmicos, fazendo-se necessária a avaliação desta distribuição.

Para a maioria dos metais-traço, são muito utilizadas marchas de extração sequencial. Contudo, dada à facilidade do mercúrio em sofrer reações redox, além dos seus teores normalmente baixos nos solos, as marchas de extração sequencial tornam-se inadequadas, com a geração de muitos artefatos, e precisam ser avaliadas criteriosamente. Para suprir essas limitações, desenvolvemos, anteriormente, uma técnica de especiação de mercúrio rápida, simples e eficiente por termodesorção do mercúrio, associada à espectrometria de absorção atômica (TDEAA), utilizando componentes-modelo de minerais e húmus do solo (Valle et al., 2005).

Os perfis de termodesorção obtidos, após a incubação de diferentes fases minerais e orgânicas do solo com mercúrio, revelaram que o metal ligado a diferentes componentes do solo é liberado em temperaturas e formatos de curva diferentes e característicos. Foi ainda possível, pela multiplicidade de picos obtidos para componentes puros, identificar diferentes sítios de adsorção de mercúrio em cada mineral, além da força de retenção relativa e das proporções retidas em cada sítio. A TDEAA apresenta como grande vantagem, a rapidez (20 minutos de análise) a simplicidade quanto ao preparo das amostras e a elucidação de detalhes que a extração sequencial não conseguiria acessar, principalmente pela incompatibilidade das diferentes espécies de mercúrio com os extratores das marchas, em termos de seletividade. Contudo apenas resultados qualitativos foram obtidos no trabalho de 2005.

No presente trabalho, buscou-se desenvolver um método quantitativo de TDEAA para a dosagem das diferentes fases de mercúrio associadas aos solos.

A vantagem de se desenvolver a análise quantitativa por TDEAA encontra-se na associação dos aspectos quantitativos, a serem desenvolvidos, com os aspectos qualitativos que a técnica já apresenta, no sentido de diferenciar estados de oxidação do mercúrio e fases minerais ligadas a ele.

MATERIAL E MÉTODOS

O método foi desenvolvido pela construção de curvas de calibração de Hg, suportadas em amostras de solos pré-aquecidas a 500 °C para eliminação do mercúrio natural, aplicando-se volumes crescentes de uma solução padrão de Hg²⁺ e obtendo-se os termogramas (perfis TDEAA). A área sob as curvas, absorvância versus temperatura de dessorção, foi utilizada no ajuste de curvas de calibração, em relação à massa de mercúrio dessorvida. As curvas foram obtidas em duplicata e os resultados apresentados são as curvas médias.

A fim de verificar se havia algum efeito de matriz relacionado com a textura do solo, quatro curvas foram preparadas em solos arenosos e argilosos. A exatidão da metodologia foi verificada empregando-se dois materiais de referência. Posteriormente, as curvas de calibração foram empregadas para calcular o teor de mercúrio em amostras de solo de diferentes texturas e mineralogias, previamente dopadas com teores conhecidos de mercúrio.

Tratamentos e amostragens

Os solos utilizados como suporte para as curvas de calibração, classificados como LVA-B (Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, horizonte B), CXBe-A (Cambissolo Háptico Tb eutrófico latossólico, horizonte A), RQo-A (Neossolo Quartzarênico órtico latossólico, horizonte A) e RQo-B (Neossolo Quartzarênico órtico latossólico, horizonte B), (EMBRAPA, 2006), foram coletados em diferentes cidades do estado de Minas Gerais (Tabela 1), horizontes A e B. As amostras foram destorroadas, peneiradas em uma peneira com malha de 2mm e secas ao ar (TFSA). A exatamente cerca de 1,0000g dessas amostras foram adicionados volumes crescentes (10, 20, 50, 70 e 100µL) de uma solução padrão de Hg²⁺ de 35 µg mL⁻¹, para a obtenção das curvas TDEAA. As curvas de calibração foram ajustadas, pelo método dos mínimos quadrados, utilizando a área sob a curva, obtidas empregando-se o programa *Microcal Origin 8*. As curvas analíticas foram ajustadas pelo mesmo software. Os dados de termodessorção foram obtidos utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica GBC 932 AA com um sistema de aquecimento de amostras de solo, constituído por um tubo de quartzo envolto por uma bobina de Ni-Cr e um material isolante, conectado por um termopar a um controlador de temperatura. O mercúrio volatilizado é dosado em um segundo tubo de quartzo, colocado no caminho óptico de uma lâmpada de cátodo oco do elemento (253,65 nm).

Os coeficientes de regressão linear das quatro curvas de área sob os termogramas *versus* massa de mercúrio (ng) foram calculados empregando-se o programa *Microcal Origin 8.0* (Tabela 2).

Para verificar a exatidão da curva, os padrões de referência *Montana Soil Nist-2711* (6,25±0,19 µg g⁻¹) e *River sediment GBW-GBW 08301 RCV 8221* (0,220±0,040 µg g⁻¹) foram submetidos à termodessorção em triplicata. Foram utilizadas diferentes massas dos padrões para testar a influência da massa na exatidão do resultado. Após obtenção e digitalização dos termogramas, as áreas sob as curvas foram calculadas e os teores de mercúrio foram estimados empregando-se as quatro curvas.

As curvas também foram empregadas para calcular os teores de mercúrio de amostras previamente submetidas a um experimento de adsorção com solução de Hg²⁺. Os resultados obtidos foram comparados com os teores de Hg estimados para essas amostras, calculados pela diferença entre as quantidades de mercúrio inicialmente adicionadas e as quantidades presentes no sobrenadante após a adsorção. A quantificação do mercúrio nas soluções sobrenadantes foi realizada por espectrometria de absorção atômica empregando-se o equipamento DMA-80 (*Direct Mercury Analyzer*) da *Milestone*. Essas amostras consistem em horizontes A e B de diferentes solos (nitossolos, argissolos, latossolos, cambissolos e plintossolos) também coletados no estado de Minas Gerais.

Tabela 1 – Identificação, local de coleta, teor de argila e classificação textural dos solos utilizados para construção da curva de calibração.

Identificação do solo	LVA	CXbe	RQo	
			A	B
Horizonte	B	A	A	B
Teor de argila (%)	64,91	52,44	28,56	38,06
Textura	Argilosa	Argilosa	Arenosa	
Profundidade (cm)	20-200	38-200	0-20	20-50
Local de coleta	Ponte Nova	Pedro Leopoldo	João Pinheiro	

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Construção das curvas de calibração

Na Tabela 2 são mostrados os valores dos coeficientes linear, angular e de determinação (R²) para cada curva de calibração ajustada. Todos os

valores R^2 ficaram acima de 0,99, demonstrando boa linearidade. Pode-se observar que os coeficientes angulares são semelhantes, de sorte que pode-se pensar em utilizar uma única curva média para qualquer amostra de solo. Esta curva média e as projeções dos pontos das curvas individuais são apresentadas na Figura 1.

Tabela 2 – Valores dos coeficientes linear, angular e de determinação (R^2) para as curvas de calibração, em cada solo-suporte.

Solo - Suporte	Coefficiente linear	Coefficiente angular	R^2
LVA-B	-67,00	0,306	0,9978
CXBe-A	-0,025	0,362	0,9901
RQo-A	45,86	0,319	0,9965
RQo-B	6,18	0,337	0,9989

Observa-se que, com exceção da curva obtida sobre o solo CXBe, que apresentou dois pontos que parecem ser *outliers*, as demais curvas ajustam-se muito bem à curva média. Para verificar um provável efeito de matriz, 14 amostras de solos, horizontes A e B, de diferentes texturas e mineralogias, compostas por latossolos, argissolos, plintossolos, regossolos, nitossolo e cambissolo, após experimento de adsorção de Hg^{2+} foram liofilizadas e os teores de Hg da parte sólida determinados pelas quatro curvas de calibração da Tabela 1. A tabela com os resultados não foi mostrada por falta de espaço no resumo.

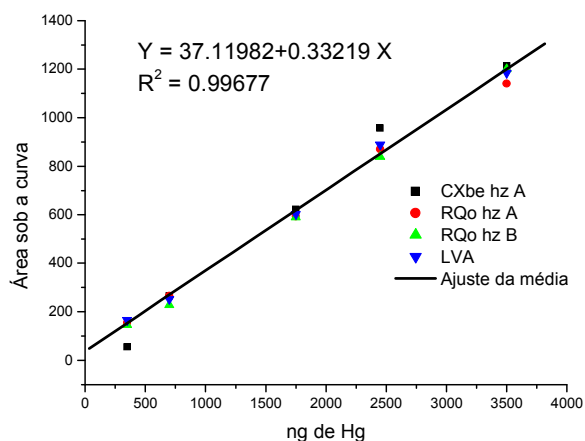


Figura 1 – Curva analítica média e demais curvas de Hg em solos obtidas por TDEAA.

Todos os resultados de recuperação de Hg apresentaram-se dentro dos limites aceitos como adequados para um novo método (entre 80 e 120%) e o teste t de amostras pareadas (Miller & Miller, 1993) mostrou não haver diferenciação entre a

determinação do Hg pelas diferentes curvas, a 95% de probabilidade, demonstrando que não houve efeito de matriz detectável. Este resultado é corroborado pela análise das componentes principais (PCA), efetuada utilizando-se o programa *StatSoft Statistica 8.0* (Figura 2).

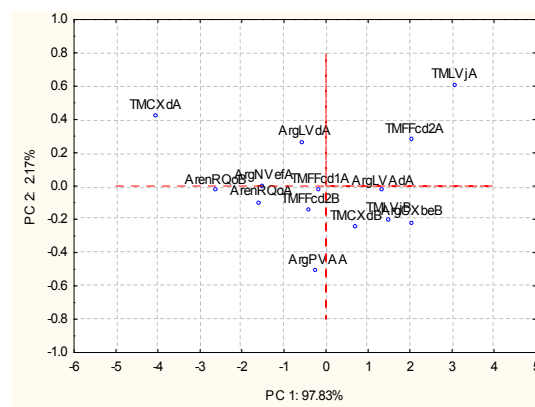


Figura 2 – Resultados de PCA das diferentes amostras analisadas nas 4 diferentes curvas de calibração de Hg por TDEAA.

Pode-se observar, pela Figura 2, que não houve nenhum agrupamento das amostras por textura e que apenas uma componente principal foi responsável por cerca de 98% da variância, o que demonstra que não há nenhuma separação entre as amostras, com relação à eficiência das curvas testadas.

A faixa linear obtida para o método (até então) foi de 350 a 3500 $\mu g kg^{-1}$ (ppb), que o torna complementar ao DMA, que trabalha abaixo de 300 ppb.

As amostras de referência *Montana Soil* Nist-2711 ($6,25 \pm 0,19 \mu g g^{-1}$) e *River sediment* GBW-GBW 08301 ($0,220 \pm 0,040 \mu g g^{-1}$) foram submetidas à termodesorção, em triplicata, utilizando-se diferentes massas, para avaliar-se a acuracidade das curvas de calibração descritas. A Figura 3 mostra a curva de correlação entre a área sob a curva do termograma e a massa do material de referência *Montana Soil*. Observa-se a ótima linearidade da resposta com a massa de Hg.

Com relação à avaliação da exatidão do método, considerando-se a recuperação aceitável entre 80 a 120%, para o solo de referência *Montana Soil*, a recuperação foi adequada para todas as curvas de calibração, com exceção da curva feita sobre o solo LVA. Na validação do método com a amostra *River Sediment*, que apresentava teor de mercúrio muito mais baixo, apenas conseguiu-se recuperação entre 80-120% do teor certificado, quando a massa da

amostra foi de 1,24 g, que é uma massa exageradamente grande para a barquinha porta-amostra. Nos dois casos, verificou-se que os teores calculados, empregando-se as curvas, se aproximaram mais do valor real quando se utilizou maior quantidade de amostra certificada na análise de termodesorção, o que demonstra que o aumento da massa do analito aumenta a sensibilidade da análise, para as concentrações em questão. Para a amostra *Montana Soil*, uma massa acima de 0,5 g já correria o risco de apresentar-se fora da faixa linear do método, pelos valores de área de pico obtidos para as curvas de calibração. Contudo, outras concentrações ainda serão testadas para se obter os limites de quantificação e de linearidade.

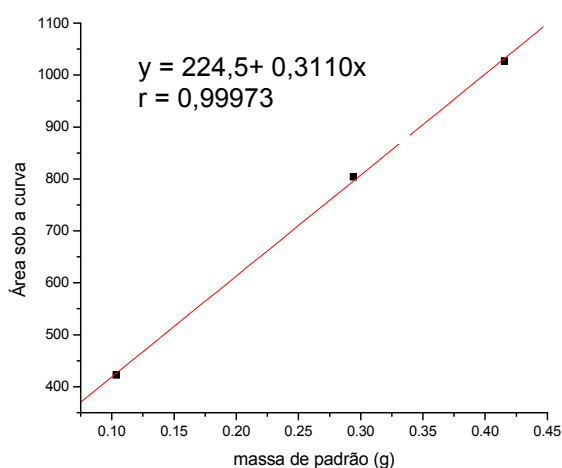


Figura 3 – Correlação entre a área sob a curva do termograma obtido por TDEAA e a massa do material de referência *Montana Soil*.

Os resultados, obtidos até então, indicam que a construção de curvas de calibração em matriz de solo é promissor para a quantificação de mercúrio por TDEAA.

Embora todas as curvas tenham fornecido resultados aceitáveis, a curva do solo RQo - horizonte B, forneceu os melhores resultados, seguida das curvas dos solos RQo - horizonte A, CXbe - horizonte A e LVA - horizonte B.

Dentre os solos analisados após o experimento de adsorção, uma grande variedade de classes de solo (nitossolo, latossolo, plintossolo, cambissolo e neossolo quartzarênico), mineralogia e textura apresentaram resultados aceitáveis, o que parece indicar que qualquer solo poderia ter seu teor de

mercúrio determinado por termodesorção, independente das características do solo suporte utilizado para a construção da curva analítica. Novamente, os resultados indicam que não há efeito de matriz dentre os solos e faixas de concentração de mercúrio trabalhadas.

CONCLUSÕES

O emprego de curvas de calibração de mercúrio suportadas em matrizes de solo é promissor para a quantificação de mercúrio por termodesorção associada à espectrometria de absorção atômica.

O método desenvolvido, até então, se mostrou robusto, eficiente, exato, rápido, prático e com mínima manipulação das amostras.

Não há efeito de matriz nas curvas de calibração de mercúrio, considerando-se as faixas de concentração trabalhadas e os diferentes solos estudados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES/CNPQ pelo financiamento à PRPQ/UFMG pelo auxílio à participação no congresso.

REFERÊNCIAS

BIESTER, H. & SCHOLZ, C. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, p. 233-239, 1997.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2 ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006.

KIM, C.S.; RYTUBA, J.J.; BROWN Jr, G.E. Geological and anthropogenic factors influencing mercury speciation in mine wastes: an EXAFS spectroscopy study. *Applied Geochemistry*, v.147, p. 1-15, 2003.

MILLER, J.C. & MILLER, J.N. Estatística para química analítica. Wilmington, Addison-Wesley Iberoamericana. 2ed. 1993. 214p

VALLE, C. M.; AUGUSTI, R.; SANTANA, G. P.; EGREJA FILHO, F. B.; WINDMÖLLER, C. C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere*, v. 58, p. 779-792, 2005.