

Extração sequencial de Zn, Pb e Cd em solos oriundos de uma área de mineração ⁽¹⁾.

Guilherme Lopes ⁽²⁾; **Evanise Silva Penido** ⁽³⁾; **Enio Tarso de Souza Costa** ⁽⁴⁾; **Luiz Roberto Guimarães Guilherme** ⁽⁵⁾; **Donald Lewis Sparks** ⁽⁶⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com apoio da Fapemig, CNPq e Capes.

⁽²⁾ Doutorando no Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, guilhermlopes@yahoo.com.br; ⁽³⁾ Estudante de graduação, bolsista de Iniciação Científica, Universidade Federal de Lavras; ⁽⁴⁾ Professor Adjunto, Instituto de Ciências Agrárias – Campus Monte Carmelo/Universidade Federal de Uberlândia; ⁽⁵⁾ Professor Associado, Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras; ⁽⁶⁾ Professor, Plant and Soil Sciences Department, University of Delaware, Delaware, United State.

RESUMO: A preocupação com a contaminação de solos por elementos-traço vem sendo crescente nos últimos anos. Nesse contexto, as atividades de mineração tornam-se focos de estudos ambientais devido à capacidade de geração de contaminantes em altas concentrações. Assim, objetivou-se com este estudo avaliar a distribuição dos elementos Zn, Pb e Cd por meio de extrações sequenciais em solos oriundos de uma área de mineração de Zn em Minas Gerais, Brasil. Nessa área, foram coletadas amostras em seis diferentes subáreas consideradas homogêneas (0-20 cm). Depois de caracterizadas, as amostras foram submetidas a um procedimento de extração sequencial, o qual dividiu os elementos em seis diferentes fases sólidas/frações, sendo elas: F₁, trocável; F₂, ligada a carbonatos; F₃, ligada a óxidos facilmente redutíveis; F₄, ligada à matéria orgânica; F₅, ligada a óxidos redutíveis; e F₆, fração residual. Os elementos Zn e Cd foram associados, principalmente, a forma de carbonatos, sendo isso não verificado para o Pb. Além disso, os óxidos de Fe e Mn, bem como a fração residual apresentaram importantes contribuições para Zn e Pb nas amostras dos solos em geral. Os metais apresentaram pouca mobilidade devido às baixas porcentagens verificadas na fração trocável.

Termos de indexação: elementos-traço, especiação, mobilidade.

INTRODUÇÃO

A contaminação de solos por elementos-traço é um problema ambiental que tem aumentado nas últimas décadas. Esses metais estão presentes naturalmente no meio e podem causar danos ao ambiente quando em altas concentrações, causando malefícios devido aos processos antrópicos, sendo a mineração um dos mais representativos. As atividades de mineração são muito importantes para o desenvolvimento da sociedade, porém, elas podem causar um aumento nas concentrações de

poluentes no meio, gerando, conseqüentemente, áreas contaminadas (He et al., 2005).

A área de mineração de Zn em Vazante – MG, Brasil, é um dos principais depósitos de Zn não sulfetados no mundo (Hitzman et al., 2003). Este depósito é responsável por uma grande quantidade da produção de Zn no país (Monteiro et al., 2006), a qual vem crescendo nos últimos anos (MME, 2010). Elevadas concentrações de Zn foram previamente reportadas em solos da região de Vazante (Júnior et al., 2008). Entretanto, além de Zn, outros elementos, a exemplo do Pb e do Cd, podem também estarem presentes em altas concentrações na área, o que é relevante devido à toxicidade desses elementos aos humanos.

A determinação de teores totais de elementos-traço usando ácidos fortes é importante para uma primeira estimativa de risco em áreas contaminadas. Porém, tais determinações, quando aplicadas de forma isolada, não fornecem informações a respeito da mobilidade e biodisponibilidade dos elementos envolvidos. Assim, visando obter informações dessa magnitude, métodos de extrações sequenciais têm sido utilizados (Tessier et al., 1979; Han et al., 2003). Esses métodos são úteis por fornecerem informações sobre quais componentes sólidos do solo os metais estão associados (Sparks, 2003).

Além disso, com um procedimento de extração sequencial é possível obter boas informações a respeito da mobilidade e biodisponibilidade dos elementos (Pagnanalli et al., 2004), o que é importante para uma avaliação do real risco de uma área contaminada.

Diante do exposto, esse estudo objetivou-se avaliar a extração sequencial de Zn, Pb e Cd em solos coletados em uma área de mineração de Zn em Minas Gerais, Brasil.

MATERIAL E MÉTODOS

A área avaliada no presente estudo trata-se de uma área de mineração de Zn em Vazante, Minas Gerais, Brasil. Nessa área, coletaram-se amostras compostas de solos (0 a 20 cm) em seis diferentes

subáreas, as quais foram escolhidas devido às diferenças nas propriedades físico-químicas. Em seguida, essas amostras foram caracterizadas quanto ao pH em água, capacidade de troca de cátions (CTC), teores de matéria orgânica (MO) e textura, sendo tais caracterizações apresentadas na tabela 1.

O procedimento de extração sequencial apresentado por Han et al. (2003), com pequenas modificações, foi aplicado às amostras de solos visando avaliar em quais frações os elementos Zn, Pb e Cd estão principalmente associados, conforme apresentado na tabela 2.

Os componentes alvos (fase sólida) em cada fração obtida pela extração sequencial usada no presente estudo foram: F₁, trocável; F₂, ligada a carbonatos; F₃, ligada a óxidos facilmente redutíveis; F₄, ligada à matéria orgânica; F₅, ligada a óxidos redutíveis; e F₆, fração residual. As frações F₃ e F₅ referem-se às frações ligadas a óxidos de Fe e Mn não cristalinos e cristalinos, respectivamente.

Após cada passo da extração sequencial (tabela 2), as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 15 minutos e, em seguida, filtradas em 0,45 µm para posteriores análises dos elementos-traço, as quais foram efetuadas usando um ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy).

O controle de qualidade da digestão do solo aplicada para obter a fração residual (tabela 2) foi realizado por meio da utilização de um material de referência (NIST 2586; National Institute of Standards and Technology). Nesse contexto, as recuperações de Zn, Pb e Cd foram de 91, 102 e 98%, respectivamente. As concentrações totais dos elementos-traço foram determinadas pela soma de todas as frações da extração sequencial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de Zn, Pb e Cd (mg kg⁻¹) em cada fração da extração sequencial encontram-se na tabela 3. Observam-se diferenças entre os metais e os solos avaliados. Entretanto, ressalta-se que os solos não possuem a mesma concentração total dos elementos e, portanto, comparações entre essas concentrações nos diferentes extratores, em mg kg⁻¹, devem ser feitas com cautela. Nesse contexto, a figura 1 apresenta esses resultados em porcentagem da concentração total, facilitando a comparação entre as frações. Por meia dessa figura, nota-se que o Zn teve um perfil de fracionamento diferenciado entre os solos estudados. Para o solo D, mais de 90% do Zn foi associado à fração residual, o que indica seu baixo risco de mobilização. Para os outros solos, o Zn está principalmente associado a carbonatos e à fração residual, exceto para o solo B, onde a fração ligada

a óxidos de Fe e Mn não cristalinos teve uma grande contribuição ao invés da fração ligada a carbonatos. Além disso, a fração trocável de Zn foi muito baixa nos solos avaliados, o que corrobora com outros estudos desenvolvidos também em áreas de mineração (Li & Thornton, 2001).

O Pb apresentou baixa associação com a fração ligada a carbonatos, exceto para o solo A, o qual teve aproximadamente 22% desse elemento associado a este componente sólido (Figura 1). Em geral, o Pb foi principalmente associado à fração residual, variando de 34% no solo D a 66% no solo controle. Além da fração residual, a fração ligada a óxidos de Fe e Mn também teve significativa contribuição para o Pb. Resultados semelhantes foram reportados por Miretzky et al. (2011). Aproximadamente 30 e 50% do Pb foram associados a material orgânico nos solos B e D, respectivamente. Considerando que esses solos apresentam baixos teores de MO, esse fato pode ser atribuído a possível ligação ao enxofre, visto que o reagente usado neste passo da extração sequencial pode também remover metais ligados a esse elemento (Filgueiras et al., 2002).

O Cd foi fortemente associado à fração ligada a carbonatos (30-53%), exceto para o solo D. Além disso, o Cd liberado na fração trocável foi maior quando comparado ao Pb e Zn, o que corrobora com estudos de Maiz et al. (2000). A elevada associação do Cd à fração ligada a carbonatos pode ser atribuída à similaridade do raio iônico do Cd com o do Ca (Korfali & Jurdi, 2010).

CONCLUSÕES

Apesar das elevadas concentrações totais dos elementos, principalmente do Zn e Pb, presentes nas amostras estudadas, eles apresentaram baixa mobilidade, visto que apenas uma mínima porção dos teores totais desses elementos está associada à fração trocável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, CNPq, CAPES e a Votorantin Metais Zinco S/A – Unidade Vazante.

REFERÊNCIAS

FILGUEIRAS, A.V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4:823–857, 2002.

HAN, F. X.; BANIN, A.; KINGERY, W. L.; TRIPLETT, G. B.; ZHOU, L. X.; ZHENG, S.J.; DING, W. X. New



approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research*, 8:113–120, 2003.

HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. L. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19:125-140, 2005.

HITZMAN, M. W.; REYNOLDS, N. A.; SANGSTER, D. F.; ALLEN, C. R.; CARMAN, C. E. Classifications, genesis, and exploration guides for nonsulfides zinc deposit. *Economic Geology*, 98:685-714, 2003.

JÚNIOR, M. B.; MELLO, J. W. V.; SCHAEFER, C. E. G. R.; DUSSIN, T. M.; JÚNIOR, J. A. Distribuição e formas de ocorrência de zinco em solos no município de Vazante – MG. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32:2183-2194, 2008.

KORFALI, S. I.; JURDI, M. S. Speciation of metals in bed sediments and water of Qaraaoun Reservoir, Lebanon. *Environmental Monitoring and Assessment*, 178:563-579, 2011.

LI, X.; THORNTON, L. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*, 16:1693–1706, 2001.

MAIZ, I.; ARAMBARRI, I.; GARCIA, R.; MILLÁN, E. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution*, 110:3-9, 2000.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. Relatório técnico 25, Perfil do minério de zinco. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_du

>. Acesso em 10 dez. 2012.

MIRETZKY, P.; AVENDANO, M. R.; MUNOZ, C.; CHAVES, A. G. Use of partition and redistribution indexes for heavy metal soil distribution after contamination with a multi-element solution. *Journal of Soils and Sediments*, 11:619-627, 2011.

MONTEIRO, L. V. S.; BETTENCOURT, J. S.; JULIANI, C.; OLIVEIRA, T. F. Geology, petrography, and mineral chemistry of the Vazante non-sulfide and Ambrósia and sulfide-rich carbonate-hosted Zn-(Pb) deposits, Minas Gerais, Brazil. *Ore Geology Reviews*, 28:201-234, 2006.

PAGNANELLI, F.; MOSCARDINI, E.; GIULIANO, V.; TORO, L. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environmental Pollution*, 132:189-201, 2004.

SPARKS, D. L. *Environmental Soil Chemistry*, Second Edition, Academic Press, 2003, 352p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51:844–851, 1979.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. In: SW-846: test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. Washington: Environmental Protection Agency, 1998. p. 1-20.

Tabela 1 – Atributos físico-químicos dos solos estudados.

Solo	pH	CE	MO	Argila	Silte	Areia
		- cmol _c dm ⁻³ -	-- % --	----- g kg ⁻¹ -----	----- g kg ⁻¹ -----	----- g kg ⁻¹ -----
Controle	5,6	21,7	11,1	255	440	305
Solo A	7,4	5,2	1,0	145	430	425
Solo B	7,6	5,1	0,9	525	225	250
Solo C	7,4	5,7	1,2	125	495	380
Solo D	5,9	3,8	0,8	560	295	145
Solo E	7,3	4,6	1,7	105	315	580

Tabela 2 – Procedimento de extração sequencial (Han et al., 2003).

Fração	Extrator
F ₁	NH ₄ NO ₃ 1 mol L ⁻¹ ; pH 7; 1 g de solo e 25 mL de solução; 30 minutos de agitação.
F ₂	CH ₃ COONa-CH ₃ COOH 1 mol L ⁻¹ , pH 5; 25 mL de solução; 6 horas de agitação.
F ₃	NH ₂ OHHCl – 25% CH ₃ COOH 0,04 mol L ⁻¹ , pH 2; 25 mL de solução; 30 minutos de agitação.
F ₄	30% H ₂ O ₂ - HNO ₃ 0,01 mol L ⁻¹ , pH 2; 3 mL de HNO ₃ com 5 mL de H ₂ O ₂ ; banho-maria por 2 horas a 80°C; adicional 2 mL de H ₂ O ₂ ; banho-maria por mais 1 hora a 80 °C; adicional de 15 mL de HNO ₃ e 10 minutos de agitação.
F ₅	NH ₂ OHHCl – 25% CH ₃ COOH 0,04 mol L ⁻¹ , pH 2; 25 mL de solução; banho-maria a 90 °C por 3 horas com agitação.
F ₆	Digestão em forno de micro-ondas (USEPA, 1998).

Tabela 3 – Concentrações de Zn, Pb e Cd (mg kg⁻¹) nas diferentes frações da extração sequencial.

Solo	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆
----- Zn (mg kg ⁻¹)-----						
Controle	36,0±1,56	295±17,9	91,6±2,47	144±2,76	25,2±3,81	273±24,6
Solo A	29,1±0,11	4499±502	2004±41,4	1431±13,8	1977±83,4	9434±134
Solo B	1,97±0,17	74,8±3,13	875±69,7	81,9±2,09	30,4±3,75	1235±108
Solo C	56,7±2,95	3407±1171	2479±351	909±13,6	1064±110	6491±424
Solo D	3,91±0,00	2,26±0,14	8,75±0,92	21,3±2,70	6,53±2,52	638±31,4
Solo E	226±0,18	33591±4453	9951±189	7495±841	6635±336	26747±2638
----- Pb (mg kg ⁻¹) -----						
Controle	0,00	14,2±3,09	9,01±0,00	33,9±0,28	21,2±2,12	151±4,64
Solo A	1,40±0,20	1239±171	1679±12,9	240±3,32	235±1,47	2243±381
Solo B	0,07±0,02	118±1,08	1657±335	1858±195	485±20,5	2322±244
Solo C	0,17±0,09	407±96,1	1141±410	152±25,1	256±6,89	2126±266
Solo D	0,25±0,08	6,54±0,02	260±19,2	1494±25,8	262±5,83	1036±359
Solo E	1,92±0,17	514±150	757±59,2	221±16,0	272±18,4	1496±151
----- Cd (mg kg ⁻¹) -----						
Controle	0,26±0,01	2,13±0,14	0,94±0,03	0,48±0,01	0,23±0,01	0,35±0,06
Solo A	13,9±0,17	43,8±10,0	11,4±0,42	6,57±0,69	1,60±0,11	6,47±0,20
Solo B	0,19±0,01	1,72±0,09	0,49±0,12	0,76±0,08	0,53±0,02	1,71±0,08
Solo C	15,4±1,18	74,5±7,67	16,8±0,06	7,65±0,63	3,73±1,33	22,0±10,1
Solo D	0,17±0,01	0,00	0,37±0,01	0,03±0,00	0,37±0,01	0,82±0,04
Solo E	53,6±3,25	107±1,26	19,8±2,71	31,2±0,04	28,8±1,17	106±14,5

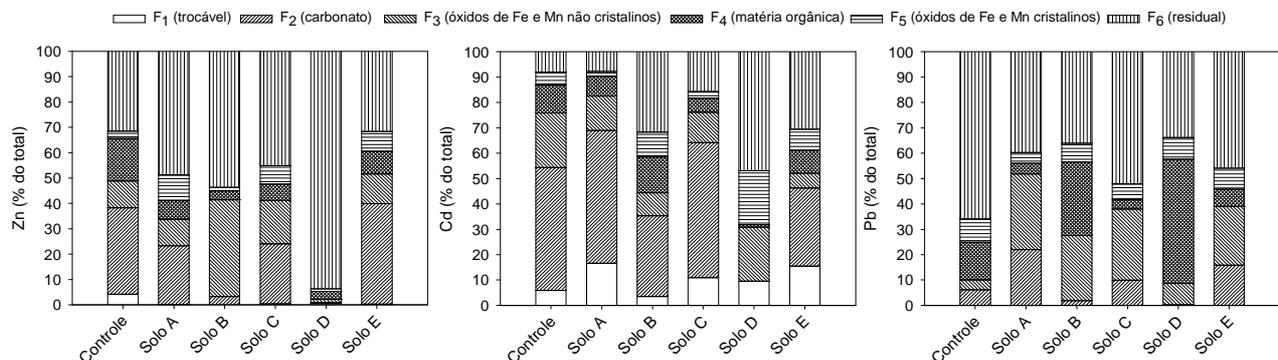


Figura 1 – Porcentagem de Zn, Pb e Cd nas diferentes frações da extração sequencial.