

RESINA QUELANTE COMO EXTRATOR DE TEORES FITODISPONÍVEIS DE METAIS PESADOS EM SOLOS TRATADOS COM BISSÓLIDOS¹

PIRES, A.M.M.²; MATTIAZZO, M.E.³, CHANG, A.⁴

RESUMO

Um método que estime a fitodisponibilidade dos metais pesados originários de lodo de esgoto é essencial na avaliação de riscos do uso agrícola deste resíduo. Muitos métodos foram desenvolvidos, entretanto, a eficiência destes varia muito em função da concentração do metal no biossólido, do processo de obtenção do resíduo, do tipo de solo, da presença de outras espécies químicas, da espécie vegetal e do metal em questão. Isto é atribuído ao fato de que estes extratores não simulam as reações que ocorrem na rizosfera. Alguns autores sugerem que com a introdução de um "dreno infinito" em solos tratados com biossólidos, pode-se simular a cinética destas reações que refletem a fitodisponibilidade dos metais pesados (Jing & Logan, 1991; Lee & Zheng, 1993). As resinas de troca iônica podem agir como drenos de metais em soluções aquosas. Portanto, o presente estudo consistiu em adaptar métodos de extração com resina quelante, modificando-se procedimentos experimentais, com o objetivo de estimar o teor de metais pesados fitodisponíveis em solos tratados com biossólidos. Após os testes, determinou-se a marcha analítica e testou-se a eficiência do método utilizando-se amostras de uma área com milho cultivado em solo tratado com biossólido. As correlações entre o teor de metais pesados na parte aérea do milho e os extraídos das amostras de solo pela resina resultaram nos seguintes coeficientes: Cd (0,73), Cr (0,97), Cu (0,80), Ni (0,83), Pb (0,99) e Zn (0,97). Estes coeficientes foram superiores aos obtidos com Mehlich 3 e DTPA.

PALAVRAS-CHAVE: disponibilidade, lodo de esgoto, elementos-traço

INTRODUÇÃO

O uso agrícola de biossólidos é uma prática interessante mediante o controle da contaminação do meio ambiente por patógenos, compostos orgânicos persistentes, nitrato e metais pesados (Logan & Chaney, 1983). As principais preocupações em relação à adição de metais pesados aos solos são: entrada na cadeia alimentar, redução da produtividade agrícola devido a efeitos fitotóxicos, acúmulo no solo, alteração da atividade microbiana e contaminação de recursos hídricos. A absorção de metais pesados por plantas cultivadas em solos tratados com biossólidos é considerada a principal via de entrada destes elementos na

¹

²Pesquisadora Embrapa Meio Ambiente, C.P. 69, CEP 13820-000, Jaguariúna, SP;

³Prof. Titular Dep. Ciências Exatas / ESALQ / USP, C.P. 9/CEP 13418-900, Piracicaba, SP,

⁴Prof. Titular, Environmental Sciences, University of California, Riverside, EUA.

cadeia alimentar. Portanto, um método que estime a fitodisponibilidade dos metais pesados é essencial na avaliação de riscos do uso agrícola deste resíduo. Muitos métodos foram desenvolvidos, sendo que a maioria deles é baseada em extrações químicas. Entretanto, a eficiência destes métodos varia muito em função da concentração do metal no bio sólido, do processo de obtenção do resíduo, do tipo de solo, da presença de outras espécies químicas, da espécie vegetal e do metal em questão. No solo, os metais reagem com diferentes componentes por meio de processos como complexação, adsorção e/ou precipitação (Alloway, 1995), tendendo a se aproximar de um equilíbrio entre a fase sólida e a solução do solo. As raízes, ao absorverem metais da solução, atuam como uma espécie de dreno e o equilíbrio tende a ser restabelecido por meio de reações de dessorção e dissolução dos metais da fase sólida. A cinética destas reações poderá afetar a disponibilidade dos metais pesados. Baseados nesta informação, alguns autores sugerem que com a introdução de um "dreno infinito" em solos tratados com bio sólidos, pode-se simular a cinética destas reações que refletem a fitodisponibilidade dos metais pesados (Jing & Logan, 1991; Lee & Zheng, 1993). As resinas de troca iônica podem agir como drenos de metais em soluções aquosas. Porém, se uma resina de troca iônica comum for utilizada, cátions em concentração significativamente maior do que os metais pesados competirão com estes, interferindo na eficiência da resina. Portanto, resinas quelantes, que podem adsorver seletivamente elementos traços catiônicos da solução do solo são mais efetivas neste caso. Jing & Logan (1991) propuseram um método para determinar Cd biodisponível em bio sólidos utilizando uma resina quelante na forma de pequenas esferas retidas em tubos de diálise. Para determinar Cd fitodisponível em solos tratados com bio sólidos, Lee & Zheng (1993) utilizaram a mesma resina, mas na forma de papel, retidas em uma sacola de polipropileno. O presente estudo consistiu em adaptar métodos de extração com resina quelante, modificando procedimentos experimentais, com o objetivo de estimar o teor de metais pesados fitodisponíveis em solos tratados com bio sólidos.

MATERIAL E MÉTODOS

- Resina Quelante: Utilizou-se a resina Chelex 100 (Laboratório Bio-rad) na forma de esferas, que é uma resina seletiva para elementos-traço. A resina apresenta-se, originalmente, na forma sódica. Lee & Zheng (1993) preferiram utilizar a forma cálcica em função de alterações no pH, portanto decidiu-se testar as duas formas. Para se obter a forma cálcica, as esferas foram imersas em uma solução CaCl_2 2 mol L^{-1} , procedida de 1 hora de agitação. O total de resina a ser utilizado para cada amostra de solo foi calculado estimando-se o teor total de metais pesados que a amostra continha. O número de sítios disponibilizados pela resina deveria ser, pelo menos, 10 vezes maior do que o teor total de metais.
- Alterações do pH em função da forma da resina: Utilizaram-se frascos de polietileno de 60 mL, cada um contendo um tubo de diálise com 1g de Chelex na forma sódica ou cálcica. Adicionaram-se aos frascos 50 mL de solução CaCl_2 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e 5 g de amostra de solo tratado com bio sólido (60 mash). Gotas de clorofórmio foram adicionadas para inibir a atividade microbiana. Procedeu-se, então, a agitação em rotor por períodos entre 1 a 7 horas, sempre checando alterações no pH.

- Dessorção dos metais pesados: Após o procedimento de extração, a resina foi depositada cuidadosamente em uma coluna e foi lavada várias vezes com água deionizada. Depois, adicionaram-se 10 mL de solução HCl 1 mol L⁻¹, que permaneceu reagindo com a resina por 12 horas. Após este período a solução ácida foi coletada e mais 10 mL foram adicionados e coletados. Este procedimento foi repetido até que não fossem mais detectados metais pesados no extrato (solução ácida coletada). A análise de metais pesados no extrato, foi realizada utilizando-se espectrofotômetro de indução de plasma ou forno de grafite.
- Tempo de extração: Para se decidir o tempo de extração foram utilizados frascos de polietileno de 60 mL, cada um contendo um tubo de diálise com 1g de resina. Adicionaram-se ao frasco 50 mL de solução CaCl₂ 0,05 mol L⁻¹, gotas de clorofórmio e 5 g de amostra de solo tratado com bio sólido. Os frascos foram agitados por um período de 1 a 7 dias, durante o qual procedeu-se o monitoramento da dessorção dos metais da resina ao utilizar solução de HCl (descrito acima).
- Recuperação: Para avaliar a recuperação de metais pesados retidos na resina, soluções padrão de metais pesados em concentrações similares às concentrações totais nas amostras de solo tratado com bio sólido foram adicionadas nos frascos preenchidos com 50 mL de solução CaCl₂ 0.05 mol L⁻¹, gotas de clorofórmio e tubos de diálise contendo 1g de resina na forma sódica. Após a agitação os metais foram dessorvidos da resina e determinados em espectrofotômetro de indução de plasma ou forno de grafite.
- Repetibilidade: O método desenvolvido foi utilizado muitas vezes com as mesmas amostras para se determinar sua repetibilidade.
- Interferência de alumínio e ferro livres: Para avaliar se alumínio e ferro livres interferiram na adsorção pela resina, analisaram-se os teores destes elementos nos extratos obtidos nos testes de repetibilidade.
- Solo e bio sólido: Foram utilizadas amostras de um experimento em que adicionaram-se bio sólidos a um latossolo cultivado com milho. O experimento consistiu da adição de 2 diferentes bio sólidos em doses correlacionadas com a necessidade de N da cultura. Algumas características químicas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características químicas dos bio sólidos (teores em base seca).

| | | Bio sólido 1 | Bio sólido 2 |
|------------|---------------------|--------------|--------------|
| Umidade | % | 53,3 | 52,1 |
| pH | | 6,4 | 6,4 |
| C orgânico | g kg ⁻¹ | 271 | 374 |
| N Kjeldahl | g kg ⁻¹ | 26,4 | 50,8 |
| Cd | mg kg ⁻¹ | 9,5 | 2,0 |
| Cr | mg kg ⁻¹ | 1071 | 1325 |
| Cu | mg kg ⁻¹ | 1046 | 359 |
| Ni | mg kg ⁻¹ | 483 | 74 |
| Pb | mg kg ⁻¹ | 233 | 118 |
| Zn | mg kg ⁻¹ | 3335 | 1590 |

| | | | |
|----|--------------------|------|------|
| Ca | g kg ⁻¹ | 22,8 | 16,8 |
| Na | g kg ⁻¹ | 0,6 | 0,6 |
| Fe | g kg ⁻¹ | 32,5 | 31,7 |
| Al | g kg ⁻¹ | 25,3 | 33,5 |

- Metais pesados extraídos por Mehlich 3 e DTPA: Amostras de solo foram analisadas para determinar teores fitodisponíveis de metais pesados por meio dos métodos sugeridos por Mehlich (1984) e Lindsay & Norwell (1978).
- Teores de metais pesados nas folhas de milho: Coletaram-se amostras de folha na época da colheita. As amostras foram lavadas com água deionizada, secas à 60°C por 24 horas, moídas e peneiradas (60 mash). Procedeu-se, então, digestão em microondas, misturando-se 400 mg da amostra, 6 mL de HNO₃ concentrado, 3 mL de H₂O₂ concentrada e 2 mL de água deionizada em um frasco de Teflon. Após a digestão, diluiu-se o extrato em 50 mL de água deionizada e analisaram-se os metais em espectrofotômetro de indução de plasma ou forno de grafite.
- Avaliação do método da resina desenvolvido: Os resultados da correlação entre os teores de metais pesados nas folhas de milho e os teores obtidos pela extração com o método da resina em comparação com as correlações para os resultados com DTPA e Mehlich 3 foram utilizados como indicadores de eficiência do novo método.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A resina original está na forma sódica, entretanto Lee & Zheng (1993) utilizaram a forma cálcica em seu estudo. Os autores optaram mudar a forma da resina pois a forma sódica apresenta pH 11, existindo possibilidade de ser alterado o pH da extração, o que poderia interferir na fitodisponibilidade dos metais pesados. No presente estudo foram testadas as duas formas, monitorando-se as alterações de pH. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 1. O pH do extrato em que a resina na forma cálcica foi utilizada, aumentou de 4,8 para 5,1 e na forma sódica de 4,8 para 5,5. Em nenhum dos dois casos, o aumento de pH foi suficiente para alterar significativamente a disponibilidade dos metais e a acurácia do método, então decidiu-se utilizar a forma original da resina (sódica).

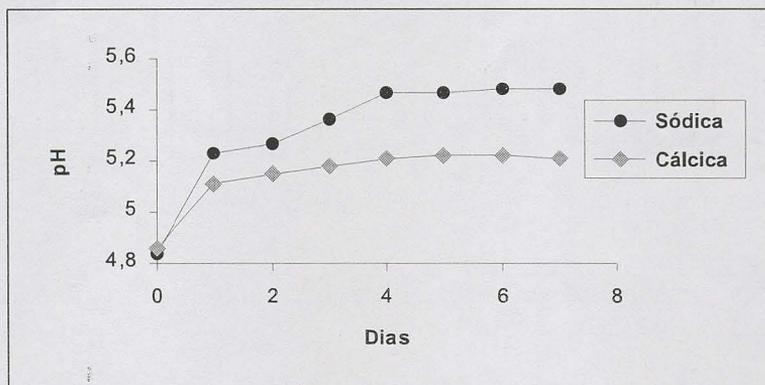


Figura 1. Alterações de pH da extração, utilizando-se resina na forma sódica ou cálcica.

Testes demonstraram que 20 mL de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ foram suficientes para dessorver todos os metais retidos na resina, como é apresentado na Figura 2. Após a extração, a resina foi depositada em uma coluna, foi lavada e adicionaram-se 10 mL de solução de HCl. Procedeu-se 12 horas de repouso antes da coleta da solução. Então, adicionaram-se mais 10 mL e, após meia hora, coletou-se a solução. Repetiu-se o procedimento mais uma vez, entretanto, na terceira solução coletada não foram detectados metais pesados.

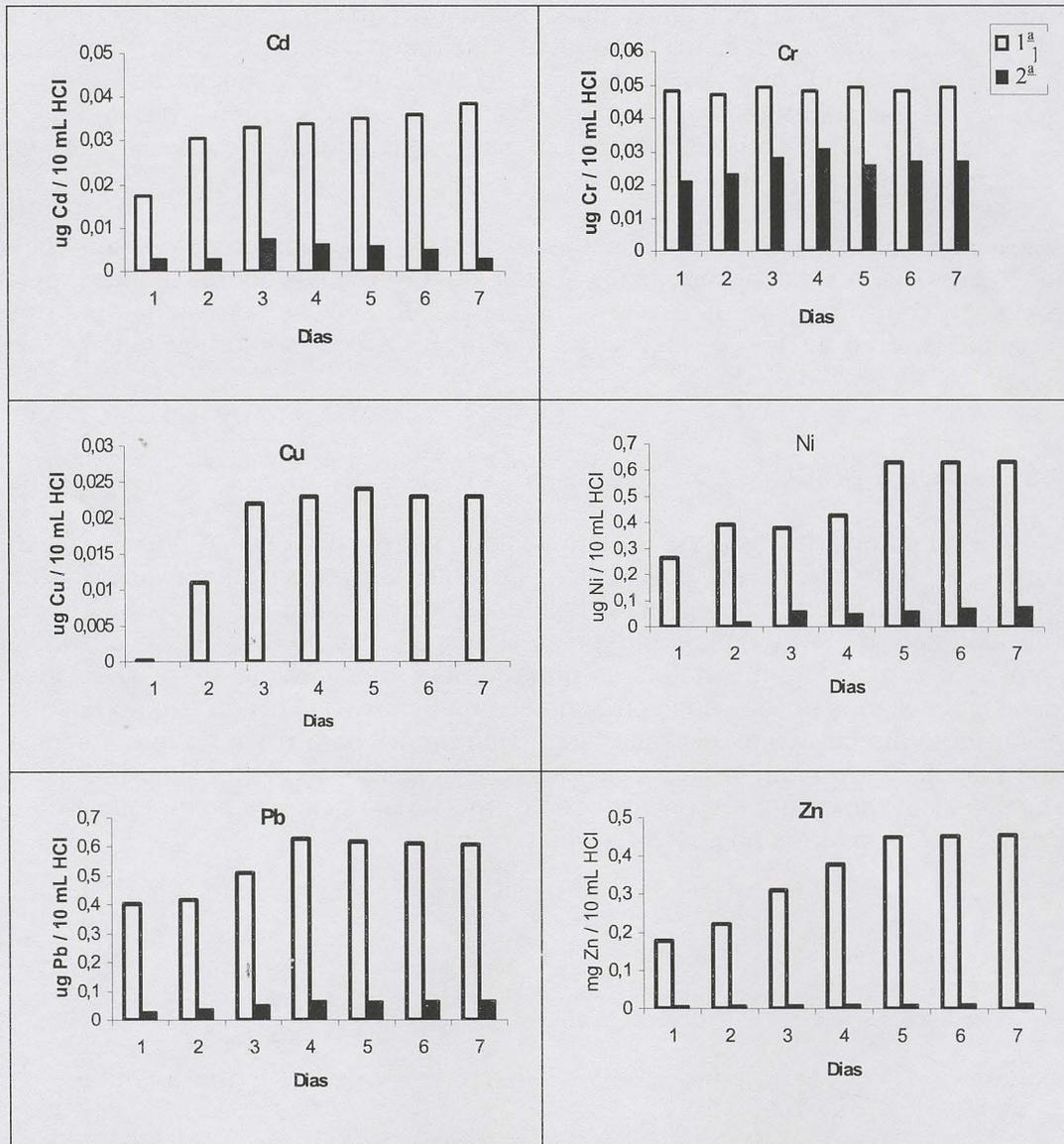


Figura 2. Metais dessorvidos da resina utilizando diferentes volumes de eluente (solução de HCl 0,1 mol L⁻¹).

Jing & Logan (1991) utilizaram 16 horas de extração, mas não foi detalhado no trabalho a razão da escolha deste período. Para Lee & Zheng (1993), 15 horas

seriam suficientes para que a adsorção de Cd atingisse o equilíbrio, portanto os autores decidiram utilizar um tempo maior de extração, 24 horas, como garantia.

A partir dos resultados encontrados no presente estudo (Figura 3) decidiu-se utilizar 5 dias de extração, período no qual o equilíbrio foi atingido e as alterações na concentração de metais pesados no extrato foram praticamente nulas.

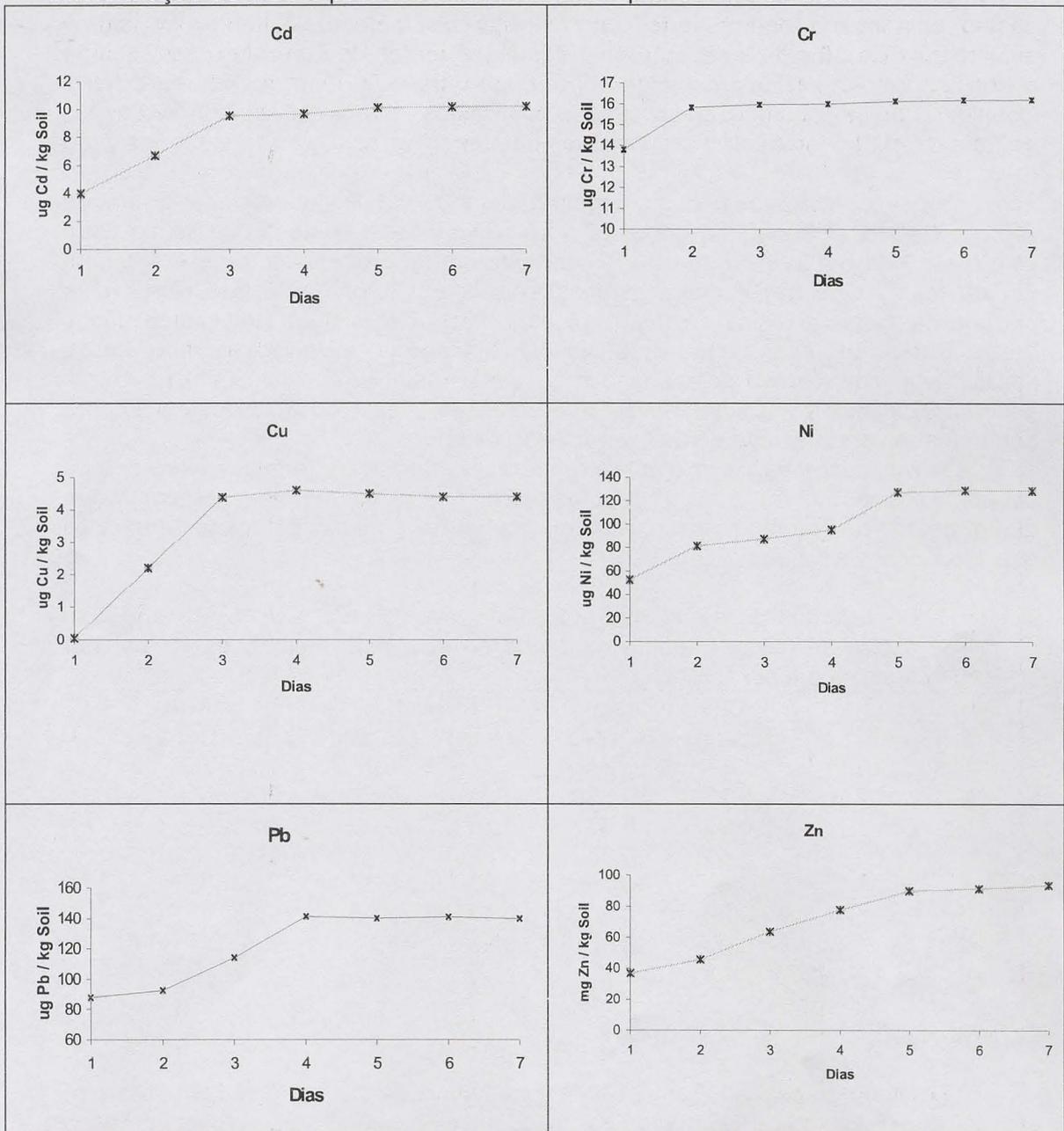


Figura 3. Extração de metais pesados pela resina conforme o tempo de extração.

A diferença entre o tempo de equilíbrio encontrada no presente estudo e o encontrado por Lee & Zheng (1993) pode ser explicada pelo fato de que estes autores definiram o tempo baseados em testes realizados com soluções, sem solo.

A adsorção, pela resina, dos metais pesados originários das soluções padrão foi eficiente, como é demonstrado pelas porcentagens de recuperação obtidas:

Cd 81 %, Cr 79%, Cu 92 %, Ni 80 %, Pb 82 % e Zn 88 %. O teste de repetibilidade apresentou os seguintes coeficientes de variação: Cd 4 %, Cr 8 %, Cu 10 %, Ni 7%, Pb 7% e Zn 6 %.

A resina Chelex-100 também é seletiva para ferro e alumínio. Se o solo avaliado apresentar altas concentrações de Fe e Al na forma livre, a adsorção destes pela resina pode interferir na eficácia do método. Portanto, decidiu-se analisar nos extratos do teste de repetibilidade, os teores de Fe e Al desorvidos da resina. As médias obtidas foram de 1,2 mg kg⁻¹ para o Al e 0,6 mg kg⁻¹ para o Fe. Considerando-se o número de sítios disponibilizados pela resina, as concentrações de Fe e de Al não foram altas o suficientes para interferir na capacidade de adsorção desta.

Depois de todos os testes o seguinte método foi definido: adicionar 50 mL de solução CaCl₂ 0,05 mol L⁻¹, 5 gotas de clorofórmio e 5 g de amostra de solo tratado com biossólido em frascos de 60 mL contendo um tubo de diálise preenchido com 1 g de resina Chelex-100 (forma sódica). Agitar em rotor por 5 dias. Após este período depositar a resina em uma coluna e lavá-la com água deionizada várias vezes. Então, adicionar 10 mL de solução HCl 1 mol L⁻¹ e deixar reagindo por 12 horas. Coletar a solução do repouso e adicionar mais 10 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, esperar 30 minutos e coletar novamente. Analisar a solução ácida coletada para determinar a concentração de metais pesados extraída.

Os resultados da correlação entre os teores de metais pesados extraídos do solo pela resina, Mehlich 3 ou DTPA e os teores nas folhas de milho demonstraram que o método da resina foi mais eficiente para todos os metais estudados e para os dois biossólidos utilizados (Tabela 2).

Tabela 2. Coeficientes de correlação entre teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em folhas de milho e teores extraídos do solo pelo método da resina, por Mehlich 3 e por DTPA.

| | Chelex Resin | | Mehlich | | DTPA | |
|----|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Biosolid | Biosolid | Biosolid | Biosolid | Biosolid | Biosolid |
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Cd | 0,73 | 0,89 | 0,61 | 0,66 | 0,72 | 0,44 |
| Cr | 0,97 | 0,97 | 0,76 | 0,90 | 0,65 | 0,99 |
| Cu | 0,80 | 0,85 | 0,52 | 0,71 | 0,32 | 0,54 |
| Ni | 0,83 | 0,79 | 0,83 | 0,57 | 0,67 | 0,46 |
| Pb | 0,99 | 0,86 | 0,43 | 0,56 | 0,63 | 0,61 |
| Zn | 0,97 | 0,90 | 0,93 | 0,91 | 0,69 | 0,67 |

CONCLUSÃO

O método de extração de teores fitodisponíveis de metais pesados utilizando-se resina seletiva para elementos-traço foi mais eficiente que demais métodos geralmente utilizados, especificamente para o caso estudado. Entretanto, sua eficácia deve ser ainda avaliada para o maior número possível de solos e situações, para que realmente se valide sua acurácia e utilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York: John Wiley, 1990.
- JING, J. & LOGAN, T.J. Chelating resin method for estimation of sludge-cadmium bioavailability. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.22, p. 2029-2035, 1991.
- LEE, D. & ZHENG, H. Chelating resin method for estimation of soil cadmium phytoavailability. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.24, p. 685-700, 1993.
- LINDSAY, W.L.; NORWELL, W.A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*, v.42, p.421-428, 1978.
- LOGAN, T.J.; CHANEY, R.L. Metals. In: PAGE, A.L.; GEASON, T.L.; SMITH, J.E.; ISKANDAR, J.K.; SOMMERS, L.E. (Ed.). *Utilization of municipal wastewater and sludge on land*. Riverside: University of California, 1983. p. 79-103.
- MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.15, p.1409-1416, 1984.
- PAGE, A.L.; MILLER, P.H.; KEENEY, D.F. *Methods of soil analysis 2. ed.*, Madison: ASA; SSSA, 1982.

CHELATING RESIN METHOD TO EXTRACT PHYTOAVAILABLE HEAVY METALS FROM BIOSOLID TREATED SOIL

ABSTRACT

A method that predicted heavy metals phytoavailability is very important when evaluating the risk of using biosolids in agricultural soils. Several methods have been developed, however, its efficiency changes in function of metal concentration in the biosolid, treatment process used in the Plant, soil type, presence of other chemical species, vegetal specie and metal in study. These changes occur due to the fact that the usual extractants do not simulate reactions that took place in the rizosphere. Some authors suggested that introducing an infinitive sink in biosolid treated soils it is possible to simulate the kinetics of the reactions that reflect metals phytoavailability (Jing & Logan, 1991; Lee & Zheng, 1993). To provide this sink a cationic resin can be used. So, the aim of the present study was to adapted the methodology previously developed to estimate heavy metals availability in a biosolid treated soil, using a chelating resin as an extractant. After tests, the method was determined and it was tested by making correlation between heavy metals extracted from soil by resin, DTPA, Mehlich 3 and metal concentration in maize cultivated in the soil. The following coefficients were obtained for resin method: Cd (0,73), Cr (0,97), Cu (0,80), Ni (0,83), Pb (0,99) e Zn (0,97). They were superior than the coefficients for DTPA and Mehlich 3.

KEY-WORDS: availability, sewage sludge, trace elements.