

# USO DE DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS CONTAMINADOS PROVENIENTES DE ATIVIDADES DE GALVANOPLASTIA

**SHIRLEI APARECIDA DE OLIVEIRA**<sup>(1)</sup>, **SÍLVIO ROBERTO DE LUCENA TAVARES**<sup>(2)</sup> & **CLÁUDIO FERNANDO MAHLER**<sup>(3)</sup>

**RESUMO** - A contaminação do solo por metais pesados é hoje um tema extremamente discutido, devido à presença desses elementos em diversos materiais adicionados aos solos. A análise química do solo é o principal critério para o diagnóstico de áreas contaminadas e determinação da bio-disponibilidade desses metais, cuja avaliação tem sido difícil, devido, entre outros aspectos, quando esses metais apresentam-se em baixas concentrações no solo. Mesmo assim, soluções vêm sendo testadas para extrair os metais pesados do solo, incluindo água, agentes extratores ácidos, salinos, quelantes e redutores. Para comparar métodos de análise de diferentes metais pesados em solo contaminados por duas fontes de contaminação, foi realizada coletas em 5 diferentes pontos georeferenciados em um site contaminado numa indústria do Rio de Janeiro, sendo essas amostras submetidas a extração por 6 métodos distintos (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3052-Modificado – para teores totais e DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3 para biodisponibilidade no solo). Os extratores Água Régia e os EPAs 3051 e 3052-Modificado nas análises da grande maioria dos metais analisados não apresentaram diferenças estatísticas na avaliação dos teores totais. De maneira geral, os métodos empregados visando à avaliação da bio-disponibilidade dos metais pesados analisados no solo tiveram para todos os metais o método Mehlich-3 como sendo o mais indicado. Essa investigação indica que para maioria das análises de metais pesados de interesse ambiental pode-se dar preferência ao método Água Régia (valores totais) e Mehlich-3 (valores de bio-disponibilidade).

**Palavras-Chave:** (metais pesados; métodos de extração; fitorremediação)

## Introdução

Muitas atividades antropogênicas podem provocar a contaminação ou o enriquecimento do solo com metais pesados [1]. Essas atividades encontram-se

distribuídas em diversos níveis da cadeia produtiva. Uma fábrica sediada no Estado do Rio de Janeiro gera em seu processo industrial resíduos, denominados “Torta de Tinta” e “Lodo Galvânico” que foram armazenados inadequadamente em uma área adjacente ao seu parque fabril. Através de vários estudos e avaliações (até o 4º nível categórico), ficou constatado a partir dos resultados analíticos e confrontação com os valores quantitativos, que as duas áreas ultrapassam os valores orientadores de intervenção industrial para a avaliação de áreas contaminadas da CETESB, sendo, portanto, classificadas como ÁREAS CONTAMINADAS (AC).

Os valores totais dos metais pesados potencialmente tóxicos identificados nestas avaliações tanto em superfície, como em sub-superfície no solo local que estavam acima dos valores de intervenção da lista da CETESB (2001) [2], são: Arsênio, Bário, Cobalto, Chumbo, Níquel e Zinco. Entretanto, a composição elementar total no solo tem utilidade limitada, mas é importante conhecê-la para se ter uma idéia de seu teor no ambiente tanto em estudos de contaminação e poluição, como em estudos pedológicos. Se um elemento pode representar um perigo eminente à cadeia alimentar é importante avaliar os seus teores disponíveis ou solúvel, uma vez que eles vão estar relacionados com a mobilidade e absorção pelas plantas e outros organismos vivos [3]

O objetivo deste trabalho foi avaliar diferentes métodos de análises de metais pesados em um solo contaminado por duas diferentes fontes de metais, com o intuito de escolher o método mais adequado a ser utilizado no Laboratório de Contaminantes e Resíduos (LCR) da Embrapa Solos para este sítio contaminado. A comparação se faz necessária, uma vez que, muitos trabalhos são publicados utilizando misturas ácidas diferentes na digestão das amostras dos solos e, portanto inconvenientes de serem comparados. No caso dos métodos serem similares, a opção por um deles se fará em função das técnicas disponíveis, interferências e limites de detecção desejados.

<sup>(1)</sup> Primeira Autora é mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Centro de Tecnologia, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21945-970. E-mail: shirlei@coc.ufrj.br

<sup>(2)</sup> Segundo Autor é Pesquisador da Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico, 1024, Jardim Botânico, Rio de Janeiro, RJ, CEP 22460-000. E-Mail: stavares@cnpq.embrapa.br

<sup>(3)</sup> Terceiro Autor é professor adjunto do curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Centro de Tecnologia, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21945-970. E-mail: mahler@coc.ufrj.br

## Material e Métodos

O trabalho foi realizado referenciado em um estudo de caso específico e tendo como base o acesso de informações de todas as avaliações (1° ao 4° níveis hierárquicos) das investigações das áreas contaminadas e da análise de risco de uma indústria fluminense processadora de atividades de galvanoplastia. Como a princípio os resultados analíticos destas avaliações mostravam algumas incoerências na distribuição dos metais nos perfis de solos encontrados no referido site, tornou-se imperativo a classificação pedológica desta área para uma melhor compreensão do ambiente edáfico, e conseqüentemente o entendimento das dinâmicas destes metais no solo. No local em questão ocorreu no pretérito um aterramento (possivelmente de um ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO) de aproximadamente 130 cm de espessura no topo do horizonte A do solo original classificado como um GLEISSOLO TIOMÓRFICO Órtico solódico [4], que compreende a um solo hidromórfico que se encontra permanentemente ou periodicamente saturado por água, caracterizando uma forte gleização, em decorrência do ambiente redutor, virtualmente livre de oxigênio dissolvido, com ou sem segregação de ferro em sub-superfície. São solos formados principalmente a partir de sedimentos, estratificados ou não. Baseado no mapeamento (realizado pela empresa de consultoria) das isolinhas de concentrações dos metais pesados de interesse na investigação ambiental do solo foram coletadas amostras compostas dos perfis (0 a 130 cm) representativos dos 5 maiores hot spots da área em questão, previamente georeferenciados, que foram submetidas a 6 diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3052-Modificado, DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3), com três repetições, totalizando 90 parcelas a serem analisadas estatisticamente.

Essas amostras de solo foram secas em estufa de circulação forçada a 40°C e passadas em peneiras de náilon (malha de 2 mm) e depois foram retiradas sub-amostras compostas de todos os 5 pontos que foi submetida à caracterização física e química para fins de fertilidade e manejo do solo. Todas as determinações físicas e químicas foram determinadas de acordo com o Manual de Métodos de Análise de Solo [5]. Na extração dos metais pesados, usaram-se os métodos Mehlich-1 [6], Mehlich-3 [7], DTPA [8], Água Régia [9], EPA 3051 [10] e EPA 3052-Modificado [11]. Foi utilizada a digestão fechada em forno de microondas para os métodos Água Régia, EPA 3051 e EPA 3052-Modificado, de acordo com as potências, pressões, temperaturas e tempo requeridos em cada metodologia.

Todas as curvas analíticas dos metais pesados analisados pelo ICP-OES tiveram coeficientes de correlação  $R^2 > 0,995$ . Todas essas determinações foram acompanhadas de provas em branco (Blank) e triplicatas para as amostras, materiais de referência

certificados e padrões aquosos para os metais analisados.

## Resultados

Visando simplificar a discussão dos resultados e posteriormente as conclusões deste estudo, os métodos de extração de metais do solo foram segregados em três vertentes: metais biodisponíveis, concentração total de metais nas amostras estudadas e o índice de disponibilidade dos metais analisados.

### Metais Biodisponíveis:

A figura 1 apresenta as médias dos resultados analíticos para os extratores responsáveis pela determinação dos metais pesados biodisponíveis no solo.

De acordo com as análises observadas, a metodologia Mehlich-3 apresentou-se como a mais apropriada para a determinação da fração trocável (biodisponível) do solo (principalmente para as plantas), por detectar maiores teores em praticamente todos os metais de interesse. Em segundo lugar o Mehlich-1, apresentou bons resultados para Cu, Cr e Cd. O DTPA mostrou-se de certo modo apropriado para a determinação do Cd e do Pb.

Em relação aos resultados da disponibilidade de Cu e Zn, por se tratarem de metais essenciais às plantas, e conseqüentemente indispensáveis suas determinações agrônômicas para fins de manejo, fertilidade e nutrição vegetal, esforços consideráveis têm sido feito para determinar a disponibilidade destes elementos para as plantas em solos com teores baixos e médios teores em diferentes tipos de solos [12]. Por este motivo, os dois extratores ácidos (M-1 e M-3) usados neste trabalho, apresentam resultados extremamente satisfatórios por já serem extratores consagrados nos laboratórios de rotina para determinação destes metais, tanto em solos ácidos como em solos calcários deficientes nestes elementos.

De uma maneira geral, os extratores DTPA, M-1 e M-3 quando usados na avaliação da disponibilidade de Ni, Cd e Pb em diversos solos para diferentes plantas, apresentam diferentes graus de eficiência, impossibilitando a recomendação de um determinado método para diferentes situações [13]. Percebe-se na literatura mais atual que, em anos mais recentes, o emprego de diversas soluções salinas para avaliar o Cd disponível tornou-se mais freqüente, com resultados bastante animadores. Pode-se dizer que o sucesso das soluções salinas em avaliar a disponibilidade do Cd às plantas está relacionado com a forma de Cd extraída por essas soluções, já que segundo Pandeya *et al.* (1998) [14], as formas solúveis em água + a forma trocável são as mais importantes na suplementação de Cd do solo para as plantas. Já para o Ni, as extrações em soluções ácidas, quelantes e salinas também apresentam um quadro de heterogeneidade apresentados nos resultados de pesquisa. O mesmo acontece com relação ao Pb. Os resultados obtidos com o uso de extratores para avaliar a disponibilidade de Pb para as plantas são bastante desanimadores. Independente da categoria do extrator, os coeficientes de correlação entre o teor ou a concentração de Pb nas plantas e o Pb extraído do solo, de maneira geral, não são significativos.

Neste trabalho, o DTPA não conseguiu determinar nenhum valor para o Ni. O mesmo aconteceu com o Cd. Já para o Pb, o DTPA foi o segundo melhor extrator para este elemento e teve muito boa correlação com o M-1 e M-3, discordando dos resultados obtidos por [15], onde esse autor verificou maior capacidade de extração de Pb pelos extratores ácidos, fato não observado por Li & Shuman (1997) [16]. ao empregarem extratores DTPA e M-1 na determinação de teores de Pb em oito solos americanos, no qual verificaram maior capacidade de extração para o DTPA.

Quanto à capacidade de extração dos métodos visando à determinação dos teores biodisponíveis neste trabalho, observa-se que aquele que empregou a solução de Mehlich-3 extraiu quantidades bem maiores do que o Mehlich-1, que por sua vez, extraiu quantidades também maiores do que o DTPA (Figura 1), corroborando com o trabalho de Abreu, *et al*, (1995) [13]. que trabalharam com os mesmos extratores químicos aqui usados em 31 amostras de solos paulistas na determinação de Pb, Cd, Cr e Ni.

#### **Concentração Pseudo-Total de Metais:**

A figura 2 apresenta as médias dos resultados analíticos para os extratores responsáveis pela determinação dos metais pesados pseudo-totais existentes no solo. De maneira geral, os teores pseudo-totais para os metais pesados analisados nos 5 maiores hot-spots do solo do site contaminado, independente dos extratores utilizados, estão em níveis de concentração considerados pela lista da CETESB como baixos. A maioria dos elementos está na faixa dos valores de referência de qualidade do solo (Cu, Zn, Cr, Co e Pb). O Ni está na faixa de valor de prevenção e o Cd no valor de intervenção agrícola. Esses resultados (representativos unicamente para estas amostras) indicam que a classificação da área como não contaminada para uso industrial.

De acordo com as análises (independente da metodologia de extração), o ponto de referência do hot-spot N.1 é o local que apresentou maiores teores de metais pesados e o ponto N.5 o que apresentou os menores teores. Esses resultados mantêm um padrão coerente em relação aos mapas das isolinhas de contaminação por metais pesados no site em questão inicialmente gerados pela empresa de consultoria contratada.

Quanto à capacidade de extração dos métodos, observa-se que a Água Régia foi o melhor método para a determinação da maioria dos metais (Figura 2). Esses resultados mostram que esses métodos podem fornecer indicações semelhantes.

Antes da escolha da metodologia mais adequada para as análises da concentração total de metais pesados no solo, foram utilizadas três técnicas de preparação com o uso do forno de microondas, por ser a melhor tecnologia disponível, moderna, rápida,

oferecer pouca manipulação da amostra (minimizando a fonte de erros analíticos), com resultados confiáveis, consagrada, aceita e internacionalmente oficializada pelo SW-846-USEPA-METHODS.

Embora a água régia não seja considerada como um método capaz de fornecer o teor total de metais pesados admite-se que esse método forneça uma estimativa razoável da quantidade máxima que poderá estar disponível para as plantas ou ser lixiviada para a água subterrânea [17]. De maneira geral é aceito que as extrações com água régia recuperam entre 70 a 90% do conteúdo total de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb [18]. Fadigas (2002) [19] estimou as concentrações naturais (pseudo-totais) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em 83 perfis de solos obtidos na soloteca da Embrapa Solos de diversas regiões brasileiras com ênfase para as unidades pedológicas de maior ocorrência no território nacional como os Latossolos e Argissolos e concluiu que a extração por água régia é adequada para estimar os valores de referência para essas classes de solos brasileiros.

De modo geral, concluiu-se que a metodologia mais apropriada para determinação dos teores totais de metais pesados de interesse ambiental neste estudo de caso, é o método da Água Régia, pois foi a metodologia que determinou maiores teores da maioria dos metais estudados (Mn, Zn, Cd, Cr e Co), seguida pela EPA 3052-Modificado (Cd, Cu e Pb), e pela EPA 3051 (Ni). (Figura 2).

#### **Índice de Disponibilidade de Metais:**

O índice de disponibilidade de metais (Tabela 1) foi calculado utilizando os maiores valores encontrado tanto para os extratores biodisponíveis, como para os extratores totais. O mesmo é definido como a participação dos teores disponíveis em relação aos teores totais de cada elemento metálico estudado.

Apesar dos valores totais encontrados neste trabalho para praticamente todos os metais serem considerados baixos ou muito baixos em relação à lista orientadora da CETESB, foi observado que os elementos Cu e Pb tiveram os índices de disponibilidade mais alto em relação aos outros metais, apresentando 35,91% e 22,34% respectivamente de formas disponíveis no solo. Como ambos os elementos tem comportamento semelhante no solo, pode-se inferir que esse alto teor de disponibilidade apresentado por estes metais deve-se provavelmente a formação de complexos solúveis em solo com pH alto como é o caso do solo estudado.

Com relação à disponibilidade relativa dos demais cátions, vale destacar que o teor de Cd total determinado pela água régia apresentou valores médios próximos ao valor de intervenção agrícola da lista orientadora da CETESB, mas apenas 1,86% deste teor total estão na forma disponível no solo. Relação parecida foi observada com o Ni, onde os teores totais médios apresentavam valores (determinados pelo EPA-3051), entre os valores de alerta e intervenção agrícola, mas apenas 3,75% destes

teores estavam disponíveis no solo. O estabelecimento deste índice é importante, pois no caso destes cátions (Cd e Ni), os mesmos são considerados metais pesados fracamente adsorvidos nos colóides do solo e conseqüentemente apresentarem maiores mobilidades e biodisponibilidade e portanto, maior potencial para lixiviação no perfil do solo e contaminação das águas subterrâneas.

### Conclusões

Na comparação entre os métodos de preparação de amostras de solos para determinações dos teores totais e biodisponíveis, este trabalho indica que para maioria das análises de metais pesados de interesse ambiental (neste estudo de caso), pode-se dar preferência ao método EPA-3051 para os valores pseudo-totais, apesar do método da água régia tenha apresentado médias de recuperação de metais maiores e o Mehlich-3 (valores de biodisponibilidade), por apresentarem resultados maiores e mais recuperados destes contaminantes. É importante ressaltar que o método EPA-3051 é um método oficial, reconhecido, amplamente utilizado nos Estados Unidos e por muitos órgãos ambientais do mundo, inclusive no Brasil em vários estados em compilação à lista de valores orientadores da CETESB [2].

### Agradecimentos

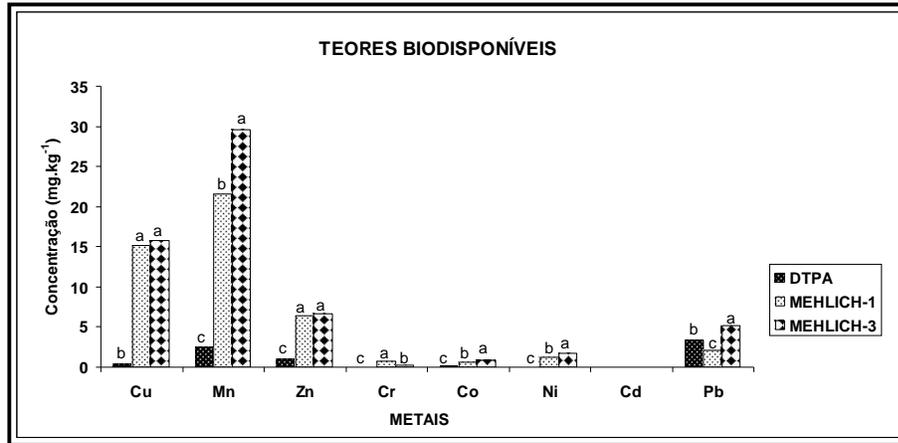
À Embrapa Solos e ao Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ.

### Referências

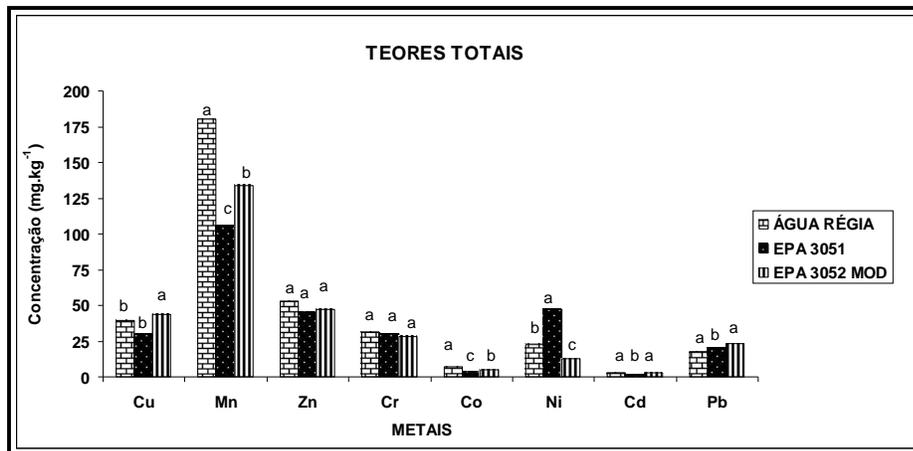
- [1] ANDRADE, J. C. M.; TAVARES, S. R. L. & MAHLER, C. F. Fitorremediação, o uso de plantas na melhoria ambiental. São Paulo: OFICINA DE TEXTOS, 2007. 176p.
- [2] CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade e de Intervenção para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo; CETESB, 2001.
- [3] CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M.C.P. da VAN RAIJ, G.; ABREU, C.A de (Ed). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. cap 5, p. 89-124.
- [4] EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 2006. 306p.
- [5] EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- [6] MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH<sub>4</sub>. North Carolina Soil Test Division. Raleigh, North Carolina, 1953. (mimeografado).

- [7] MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant A modification of Mehlich 2 extractant. Commun. Soil Sci. Plant Anal., New York, 15(12):1409-1416, 1984.
- [8] LINDSAY, W. L. & NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 42 (3) :421-428, 1978.
- [9] BERROW, M.L., STEIN, W. Extraction of metals from soils and sewage sludges by reflux with aqua regia. **Analyst**, v.108,p.227-285, 1983
- [10] USEPA – United States Environmental Protection Agency. Microwave Assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils – Method 3051 – SW – 846, 1994. Disponível em: URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3051.pdf>>[2008].
- [11] USEPA – United States Environmental Protection Agency. Microwave Assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils – Method 3050 – SW – 846, 1994a. Disponível em: URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3050.pdf>>[2008].
- [12] ABREU, C. A. de; LOPES, A. S. & RAIJ, B. Van. Análise de micronutrientes em solos brasileiros: Situação atual e perspectivas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26. Rio de Janeiro, 1997, 21p. (CD-Rom).
- [13] ABREU, C. A. de; ABREU, M. F. de; RAIJ, B. V. & SANTOS, W. R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. Campinas: Revista Brasileira de ciência do Solo,
- [14] PANDEYA, S.B. & SING, A.K. & JHA, P. Labile pool of cadmium in sludge-treated soils. Plant and soil, 203:1-13, 1998.
- [15] SHUMAN, L. M. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fractions. Soil Science, 16 :192-198, 1988.
- [16] LI, Z. & SHUMAN, L. M. Mehlich-1 and DTPA: extractable lead in soils in relation to properties. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 28 :351-363, 1997.
- [17] DIAZ-BARRIENTOS. Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments. Communications in Soil Science and
- [18] URE, A. M. Methods of analysis for heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B. J. ed. Heavy metals in soil. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 58-102, 1995
- [19] FADIGAS, F. S. Estimativa das concentrações naturais (pseudo-total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas da estatística multivariada. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 116p. 2002.

**Figura 1: Teores de metais pesados biodisponíveis nos 5 pontos representativos dos maiores hot-spots do site contaminado.**



**Figura 2: Teores de metais pesados pseudo-totais nos 5 pontos representativos dos maiores hot-spots do site contaminado.**



**Tabela 1. Índice de Disponibilidade dos metais pesados de interesse determinados entre as maiores concentrações encontradas (independente dos extratores) nas frações biodisponíveis e pseudo-totais ((Biodisponível / Pseudo-total) X 100).**

Metais	Índice de Disponibilidade (%)
Cu	35,91
Mn	16,43
Zn	12,61
Cr	2,31
Co	12,18
Ni	3,75
Cd	1,86
Pb	22,34