UTILIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL BCR-701 PARA AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE DE METAIS EM SOLO ARGILOSO

CRICTE 2013

Amanda Lange Salvia
Acadêmica do curso de Engenharia Ambiental da Universidade de Passo Fundo
amanda_salvia@hotmail.com
Eduardo Pavan Korf
Professor/Pesquisador do curso de Engenharia Ambiental da Universidade de Passo Fundo
eduardokorf@upf.br
Pedro Domingos Marques Prietto
Professor/Pesquisador do curso de Engenharia Ambiental da Universidade de Passo Fundo
pdmp@upf.br

Resumo. *A contaminação de solos por metais é uma das maiores preocupações ambientais atualmente, e cada vez mais buscam-se alternativas viáveis para sua mitigação. Sendo necessário saber à que fase geoquímica do solo o metal foi adsorvido, métodos de extração sequencial se tornam essenciais por serem capazes de submeter o solo a soluções com diferente poder de ataque e fornecer a concentração dos metais nas diferentes fases. O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o método de extração sequencial BCR 701, através de calibração em amostra padrão certificada. Os resultados indicam que a análise foi satisfatória, obtendo-se pequenas diferenças entre as concentrações de cada metal em cada etapa de análise, em comparação do valor analisado com o certificado. Com dado resultado, conclui-se que o método BCR 701 mostra-se reproduzível e confiável, e podem-se fazer novas pesquisas utilizando-o como premissa para a tomada de decisão.*

Palavras-chave: *Fases Geoquímicas. Especiação do Contaminante. Compostos Metálicos.*

1. INTRODUÇÃO

Considerando os potenciais problemas causados pela contaminação de solos por resíduos contendo compostos metálicos, se faz necessário o estudo de alternativas viáveis do ponto de vista tecnológico, ambiental e econômico, capazes de garantir a mitigação do fluxo desses poluentes no subsolo. Para a tomada de decisões no gerenciamento de áreas contaminadas, saber à que fração do solo o contaminante está ligado é muito importante, para avaliar-se a melhor técnica de remediação ou controle.

Neste contexto, os procedimentos de extração sequencial tornam-se úteis e importantíssimos, visto que quando é realizado o estudo simples de um contaminante associado à fase sólida, geralmente não se sabe se este foi adsorvido, absorvido, precipitado na superfície do sólido ou fracionado na matéria orgânica (DIAS ET AL., 2001). Com a extração sequencial, esse conhecimento torna-se possível, assim como a previsão da mobilidade e da biodisponibilidade dos metais, de curto e longo prazo.

No início da década de 1990, o "Community Bureau of Reference" (BCR) da Comissão da Comunidade Europeia desenvolveu um procedimento padrão de extração sequencial, que reuniu vários procedimentos já existentes, mas ainda sem

padronização. O método BCR 701 foi desenvolvido em três etapas, nas quais os metais são divididos em fração solúvel/trocável, reduzível e oxidável. O método fornece bons resultados, além de prover informações mais importantes que apenas a concentração total de metais no meio (URE & GARDEN, 1998; MESTER, 1997).

Levando em consideração a importância de maior conhecimento sobre o método BCR 701, o objetivo do trabalho foi avaliar o método de extração sequencial, através da calibração em amostra padrão de sedimento certificada, conforme a norma, comparando os resultados analisados dos certificados.

2. METODOLOGIA

Através do procedimento certificado BCR 701 (EUROPEAN COMMISSION, 2001), a análise de extração sequencial é dividida em 3 etapas. Para calibração do método utilizou-se amostra padrão certificada com concentrações conhecidas de determinados metais, extraíveis em cada uma das etapas.

A Tab. 1, que relaciona as soluções extratoras com a fração extraível, mostra que a primeira etapa libera os metais mais fracamente ligados à matriz do solo. Já a segunda etapa libera para a solução os metais ligados a óxidos, o que sugere uma ligação mais forte, por isso a necessidade de uma solução com maior poder de ataque. Por fim, a terceira etapa libera os metais ligados ainda mais fortemente à matriz do solo.

Tabela 1. Etapas do método de Extração Sequencial BCR 701.

Etapa	Extrator	Fração
1	Ácido acético 0,11 mol/L	Trocável + Carbonatos
2	Cloridrato de Hidroxilamina 0,1 mol/L	Óxidos de Fe/Mn
3	Peróxido de Hidrogênio 8,8 mol/L Acetato de amônia 1 mol/L	Matéria Orgânica + Sulfetos

2.1 Materiais

O material certificado pelo Centro de Pesquisa da Comissão Europeia (Joint Research Centre – Institute for Reference Materials and Measurements European Comission), para calibração do método BCR 701, é constituído de uma amostra de solo contaminado com quantidade conhecida de uma série de metais. Os metais que constituem a amostra são Cádmio, Cobre, Cromo, Níquel, Chumbo e Zinco.

A Tab. 2 mostra as concentrações certificadas de cada metal esperadas para a extração em cada uma das três etapas.

Tabela 2. Concentrações Certificadas da Amostra Padrão de Sedimento para BCR 701.

Valores certificados (mg/kg)						
Metal	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
Etapa 1	7,3	49,3	2,26	15,4	3,18	205
Etapa 2	3,77	124	45,7	26,6	126	114
Etapa 3	0,27	55	143	15,4	9,3	46

2.2 Etapas de análise

A primeira etapa consiste em adicionar a cada amostra de aproximadamente 1 g, 40 mL de solução de ácido acético 0,11 $mol.L^{-1}$ em tubo de centrífuga de 50 mL. Procede-se com agitação e centrifugação para posterior recolhimento do extrato que será analisado e encaminhamento do resíduo sólido para a próxima etapa.

A segunda etapa inicia ao passo em que se deve adicionar 40 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina 0,5 $mol.L^{-1}$ ao resíduo da etapa anterior. A agitação e a separação devem ser realizadas conforme etapa anterior.

Por fim, na terceira etapa, deve-se adicionar cuidadosamente 10 mL de solução de peróxido de hidrogênio 8,8 $mol.L^{-1}$ ao resíduo da etapa anterior. O conjunto passa por etapas de digestão à temperatura ambiente e em banho-maria. Após o resfriamento, adiciona-se 50 mL de solução de acetato de amônia 1,0 $mol.L^{-1}$, e submete-

se o conjunto à agitação e centrifugação, para separar do extrato e do resíduo final.

Após a realização das 3 etapas, a concentração dos metais cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco no extrato obtido ao fim de cada procedimento foi determinada através de espectrofotometria de absorção atômica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Levando em consideração o significado das concentrações dos metais em cada uma das etapas, a Tab. 2 mostra que o metal Zinco, por exemplo, tende a se concentrar mais na fração trocável do que ligado à óxidos ou à matéria orgânica. Já o metal Chumbo se apresenta mais ligado aos óxidos do que às outras fases. São estes valores de concentração que devem ser comparados com os valores analisados, servindo como padrão de comparação e certificação do método.

As Fig. 1, 2 e 3 ilustram a comparação entre as concentrações analisadas e certificadas para cada metal em cada uma das etapas. Esperam-se valores muito próximos para indicar maior acurácia da análise.

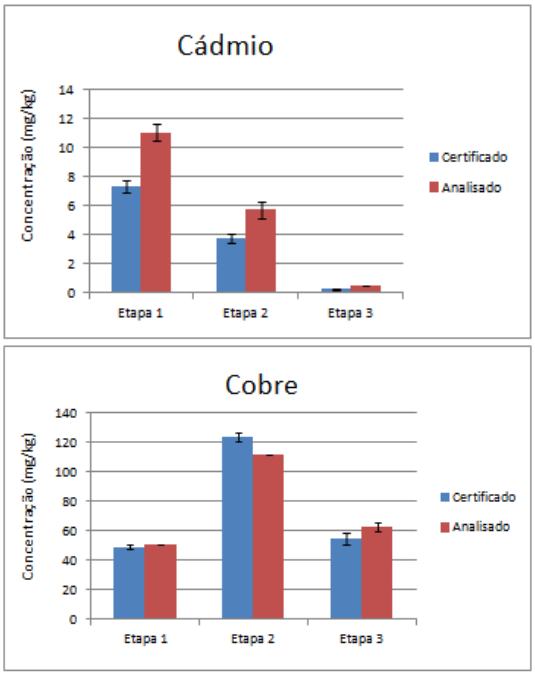

Figura 1. Comparação entre as concentrações certificadas e analisadas em cada uma das etapas, para os metais Cádmio e Cobre.

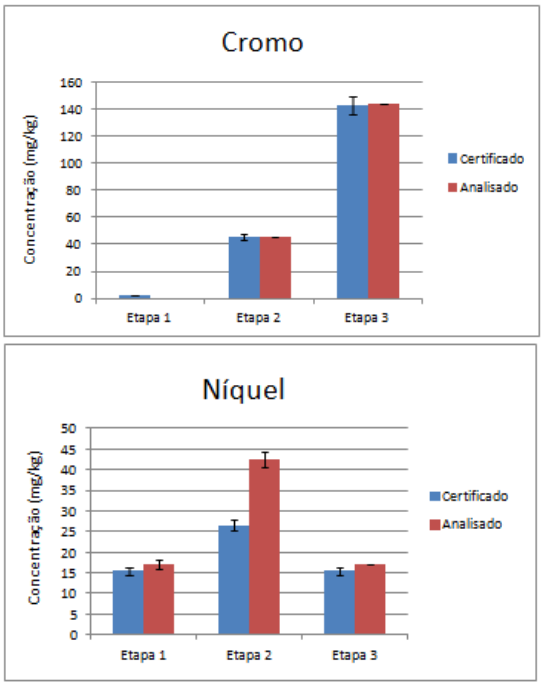

Figura 2. Comparação entre as concentrações certificadas e analisadas em cada uma das etapas, para os metais Cromo e Níquel

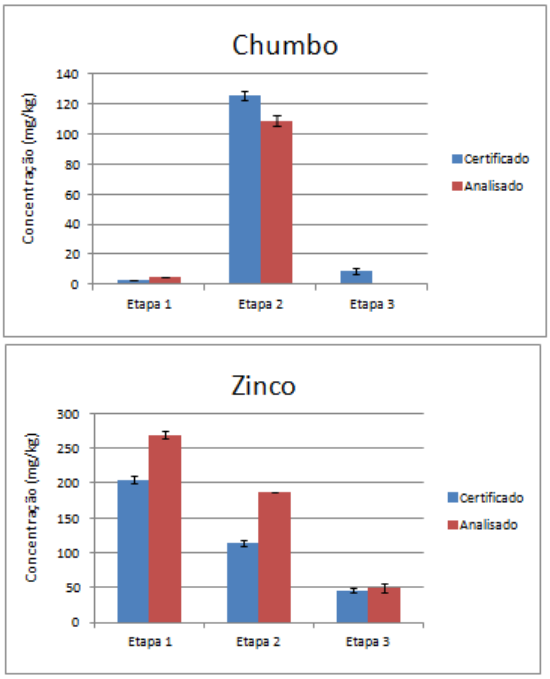

Figura 3. Comparação entre as concentrações certificas e analisadas em cada uma das etapas, para os metais Chumbo e Zinco.

De modo geral, a calibração apresentou bons resultados, principalmente quando analisam-se os gráficos comparativos de Cobre e Cromo (Figuras 1 e 2). Os metais

Níquel e Zinco (Figuras 2 e 3) são os que mais apresentam diferença entre as concentrações certificadas e analisadas, porém não observa-se tendência de erro em determinada etapa, apenas que a concentração analisada tende a ser maior que a certificada, com exceção do metal Cobre (Figura 1) para as duas primeiras etapas, onde o contrário é visualizado bem nitidamente.

As diferenças encontradas entre concentrações analisadas e certificadas, apesar de não tão acentuadas, podem ser explicadas por erros experimentais e/ou analíticos, visto que nem sempre foi possível manter as mesmas condições exigidas pelo método BCR 701 durante o decorrer da análise. Observa-se, a partir de alguns estudos (por exemplo Mossop & Davidson, 2003; Davidson et al., 2004), que não é muito fácil obter exatamente as mesmas concentrações certificadas, em função de determinadas etapas terem condicionantes mais rigorosas e mais difíceis de se manter em laboratório.

4. CONCLUSÃO

Com os estudos realizados, denota-se que a extração sequencial constitui uma ferramenta útil para estimativas, de curto e longo prazo, do comportamento de solos contaminados por metais bem como para a previsão de possíveis processos de remediação, quando pertinentes. Isso porque com este estudo aprofundado, é possível saber à que fase do solo o metal foi adsorvido, pois dois metais podem ter a mesma capacidade de serem adsorvidos, mas será a forma de adsorção que indicará sua mobilidade no solo.

Esta pesquisa comprova que o método de extração sequencial apresenta bons resultados, sendo considerado reproduzível e confiável. Dessa forma, o método pode ser utilizado como base para novos estudos, nos quais será possível analisar solos contaminados e nortear a tomada de decisão para o seu gerenciamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPERGS pelo suporte financeiro para o desenvolvimento das pesquisas.

5. REFERÊNCIAS

DAVIDSON, C. M. et al. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. **Analytica Chimica Acta**, v. 363, p. 45-55, 1998.

DIAS, N. M. P.; Alleoni, L. R. F.; Casagrande, J. C.; Camargo, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácricos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.5, n.2, p.229-234, 2001.

EUROPEAN COMMISSION. The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure - BCR-701. **Report EUR** 19775 EN, 77p, 2001.

MESTER, Z. et al. Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 359, p. 133-142, 1997.

MOSSOP, K. F.; DAVIDSON, C. M. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 4, p. 111-118, 2003.

Ure, A.M. & Garden, L.M.; Davidson, C.M.; Duncan, A.L.; Littlejohn, D. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to asses the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. **Analytica Chimica Acta**, 363:45-55, 1998.