



## **MATERIAIS AMORFOS FORMADOS DURANTE EXTRAÇÕES ÁCIDAS E READSORÇÃO DE Pb E As**

Lauriane Guidolin Guedes<sup>1</sup>, Vander de Freitas Melo<sup>2</sup>; Araújo Hulmann Batista<sup>3</sup>; Danilo Martins<sup>4</sup>.

**RESUMO:** Os métodos mais utilizados para determinar os teores pseudo-totais de metais pesados em solos por diversas agências ambientais, são EPA 3051A e água régia (AR). Em estudos prévios, foi observado que, nos resíduos das extrações com AR e 3051A, são formados materiais amorfos (artefato da extração). Foram utilizadas as frações argila de solos contaminados com Pb e As, a nível de campo (Adrianópolis-PR), e solos contaminados com esses metais em laboratório. A extração com AR promoveu formação mais expressiva de materiais amorfos em relação a extração 3051A. Contudo, os materiais amorfos formados na extração 3051A, se associaram mais com o Pb e As, previamente extraídos. Os métodos 3051A e água régia, largamente usados no mundo, podem subestimar de forma variada o teor de Pb e As nos solos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Solo, Métodos analíticos, Material amorfo

### **INTRODUÇÃO**

O CONAMA estabeleceu os métodos EPA 3050B e 3051A para a determinação de metais pesados no solo para fins regulatórios e avaliação ambiental (CONAMA, 2009). Outra metodologia que é frequentemente utilizada para extração pseudo-total de metais pesados nos solos é a água régia (AR) (ÖZTAM e DÜRING 2012). Melo et al. (2016) estudaram esses métodos para extração de metais pesados em amostras de argila e verificaram a formação de materiais amorfos (artefato da extração) nos resíduos destas extrações. Esses materiais formados podem re-adsorver metais pesados previamente solubilizados e subestimar os teores desses elementos nas amostras de solo. Dessa forma, é importante o estudo da composição e das características químicas desses materiais amorfos nos resíduos das extrações ácidas.

---

<sup>1</sup>Mestranda em Ciências do solo, Universidade Federal do Paraná, Rua dos Funcionários, Curitiba - PR e [laurianeguidolin@gmail.com](mailto:laurianeguidolin@gmail.com) ; <sup>2</sup>Docente, CPF: 568.999.206-20, Universidade Federal do Paraná, Rua dos Funcionários, Curitiba - PR e [melovander@yahoo.com.br](mailto:melovander@yahoo.com.br) ; <sup>3</sup>Docente, CPF: 05.255.809-64, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia (MG), [arainahulmann@gmail.com](mailto:arainahulmann@gmail.com) ; <sup>4</sup>Doutorando, CPF: 075.005.669-05, em Ciências do solo, Universidade Federal do Paraná, Rua dos Funcionários, Curitiba – PR; [danielomartins90@gmail.com](mailto:danielomartins90@gmail.com).

Considerando o exposto, o objetivo geral deste trabalho foi estudar os materiais amorfos formados durante as extrações ácidas concentradas (EPA 3051A e AR) e avaliar o método menos eficiente na extração de Pb e As, por promover maior re-adsorção dos íons nesses materiais.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram estudadas áreas que possuem histórico de contaminação por metais pesados na região de Adrianópolis (PR) e áreas que não são afetadas por essa contaminação (Tabela 1). Para verificar a formação de materiais amorfos em amostras trabalhadas em laboratório, dois solos de mineralogia distintas foram contaminados com Pb e As.

Tabela 1: Localização e propriedades dos solos

Amostra	Área	Profundidade cm	Localização	Material de Origem	Classe
De 1 até 6	1	0 -25	Adrianópolis	Carbonato	Neossolo
12/13	3	15 - 95	Londrina	Basalto	Latossolo
14/15	4	38 - 60	São Jose dos Pinhais	Granito / Gnaisse	Cambissolo

As amostras de TFSA foram submetidas à queima da matéria ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30% v/v) e a separação das frações do solo pelo método de dispersão com  $\text{NaOH}$   $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ . Amostras de argila das áreas 3 e 4 foram contaminadas separadamente (adsorção não competitiva) com solução de  $50.000 \text{ mg. L}^{-1}$  de As e Pb. Os sais utilizados foram Arseniato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e Nitrato de Chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ).

Para as extrações ácidas foram utilizados dois métodos: Água régia (AR) ( $\text{HCl}/\text{HNO}_3$ -1:3 em sistema aberto), (BERROW e STEIN, 1983), e EPA 3051A ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ -3:1 em sistema fechado de micro-ondas), (USEPA, 1998). Os resíduos das digestões ácidas foram recuperados pela lavagem dos papéis de filtro e submetidos à extrações sequenciais: Oxalato de Amônio (OA)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , para obter os óxidos de Fe, Al e Si fracamente ordenados, e, no resíduo do OA, foi realizado a extração com  $\text{NaOH}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , para retirada dos aluminossilicatos amorfos (MELO et al., 2002). Após cada extração, os teores de Pb e As foram determinados em espectrofotômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), e as amostras de argila foram submetidas, antes e depois das extrações, à difração de raios X.

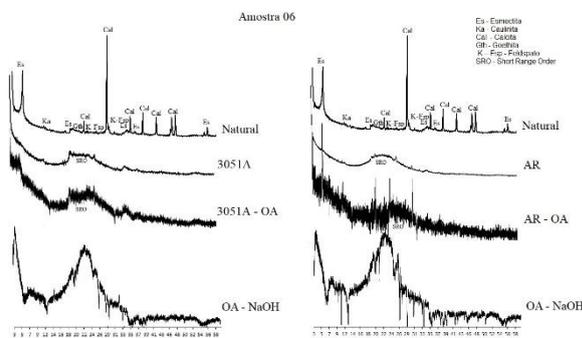
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o acompanhamento da evolução da mineralogia com as extrações ácidas e



extrações sequencias de amorfos por DRX, pode-se confirmar a formação de material amorfo durante as digestões ácidas com AR e 3051A no difratograma da figura 1.

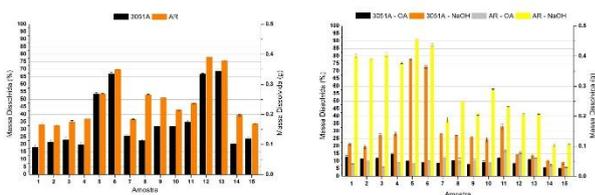
Figura 1: Difratoograma da Amostras 6 da área 1



O OA não foi eficiente para dissolver o material de baixa cristalinidade (sigla em inglês SRO—short range order) formado após as extrações com AR e 3051A (as reflexões difusas permaneceram nos DRX), o que confirma que esses materiais amorfos não são constituídos de óxidos de Fe e Al. Já, após a extração com NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>, o material amorfo foi completamente dissolvido, indicando que se trata de aluminossilicatos de baixa cristalinidade. Essa composição da fase amorfa pode ser comprovada na Figura 2.

Outra possibilidade de associação de Pb<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, é a adsorção de esfera externa e interna. Esses materiais amorfos são ricos em Si, Al e em menor proporção Fe. Como se tratam de extrações ácidas, valores de pH inferiores a 2,0 garantem o predomínio de cargas positivas até no grupo silanol. Esse predomínio absoluto de cargas positivas favorece mais a adsorção de esfera externa do H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, contudo, o Pb<sup>2+</sup> troca facilmente com o H<sup>+</sup> desses grupos e fica adsorvido por esfera interna na superfície dos materiais amorfos. Devido a baixa cristalinidade, os materiais formados possuem alta área superficial específica e maior exposição desses grupos funcionais (MENDONÇA et al., 2013).

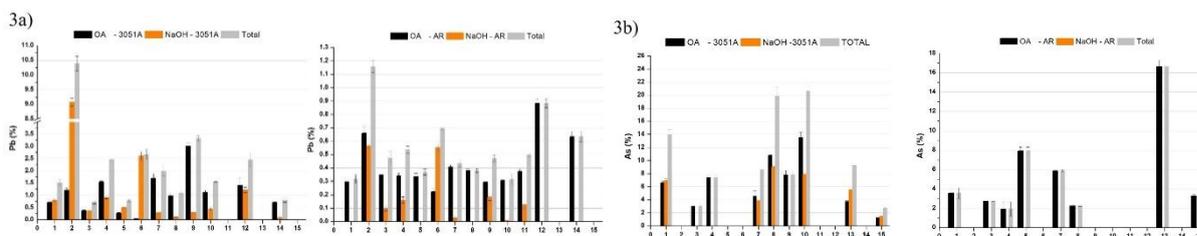
Figura 2: Comparação da dissolução de massa das extrações ácidas AR e 3051A e extrações sequenciais com OA e NaOH. A massa inicial das amostras era entorno de 0,5 g.



A maior associação de Pb e As nos óxidos de Fe e Al amorfos (extração com OA) (Figuras 3) mostra a maior possibilidade de substituição isomórfica de Fe por esses metais. Isso se deve à maior proximidade de raios iônicos entre o Pb<sup>2+</sup> e o Fe<sup>3+</sup> em relação ao Al<sup>3+</sup> e

Si<sup>4+</sup>.

Figura 3: Percentagens de Pb (3a) e As (3b) extraídos nas extrações sequenciais (OA e NaOH) em relação ao Pb e As extraídos nas extrações ácidas de pseudo-totais (AR e 3051A): OA após 3051A, NaOH após 3051A, OA após AR e NaOH após AR. Total representa o somatório do Pb e As extraídos dos materiais amorfos (OA+NaOH)



## CONCLUSÕES

Os métodos 3051A e água régia, largamente usados no mundo, subestimam de forma variada o teor de Pb e As nos solos, o que pode interferir no resultado da uma área contaminada.

## REFERÊNCIAS

- BERROW. M. L; & STEIN. W. M; (1983). Extraction of metals from soils and sewage sludges by refluxing with aqua régia. *Analyst*, 108, 277–285.
- CONAMA—Conselho Nacional do Meio Ambiente (2009). Resolução no. 420, de 28 de dezembro de 2009. Brasília: Conama
- MELO. V. F; KUMMER. L; BARROS. Y. J; AZEVEDO. J. C. R; (2002) Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. *Revista brasileira ciências do solo*.
- MENDONÇA. T; MELO. V. F; ALLEONI. L. R. F; SCHAEFER. C. E. R; & MICHEL. R; (2013). Lead adsorption in the clay fraction of two soil profiles from Fies Peninsula, King George Island. *Antarctic Science*.
- ÖZTAM. S; & DÜRING, R. A; (2012). Microwave assisted EDTA extraction-determination of pseudo total contents of distinct trace elements in solid environmental matrices. *Talanta*,
- USEPA; (1998). SW-846 EPA method 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. In: *Test methods for evaluating solid waste, 3rd Update*. Washington: US Environmental Protection Agency.