

## Determinação de cádmio em solo de mata nativa utilizando extração assistida por ultrassom e FAAS

### Cadmium determination in native forest soil using ultrasound assisted extraction and FAAS

#### RESUMO

Desenvolveu-se um método simples e rápido para determinação de Cd em amostras de solo utilizando extração assistida por ultrassom (EAU) e espectrometria de absorção atômica. O método foi otimizado utilizando delineamento composto central. 0,1 g de amostra de solo em 25% v v<sup>-1</sup> HCl e HNO<sub>3</sub>, 10% v v<sup>-1</sup> HF e 60 minutos foram determinados como condições ótimas de extração. Valores obtidos da análise das amostras do solo certificado e parâmetros de mérito comprovaram a eficiência do método. Aplicação foi realizada em solo de mata nativa da cidade de Ponta Grossa-PR, com resultados abaixo do LOD, determinado em 2,86 mg kg<sup>-1</sup>, que demonstra a não necessidade de investigação do solo estudado segundo as normas vigentes no território brasileiro

**PALAVRAS-CHAVE:** Cádmio, Solo, Ultrassom.

#### ABSTRACT

This study proposes a simple and fast method for determination of Cd in soil samples, associating ultrasound-assisted extraction (UAE) and atomic absorption spectrometry (FAAS). UAE conditions were optimized using a central composite design. 0.1 g of soil sample in 25% v v<sup>-1</sup> HCl and HNO<sub>3</sub>, 10% v v<sup>-1</sup> HF and 60 minutes was determined as optimal conditions. Values obtained from the analysis of the certified soil samples and parameters of merit proved the efficiency of the method. Application was performed in an analysis of a native forest of the city of Ponta Grossa-PR, with results below the LOD, determined as 2.86 mg kg<sup>-1</sup>, which demonstrates that the need to investigate the soil according to the norms valid in the Brazil is not mandatory.

**KEYWORDS:** Cadmium, Soil, Ultrasound.

#### INTRODUÇÃO

Devido ao seu desenvolvimento demorado, o solo pode ser considerado um recurso natural não renovável (DOULA; SARRIS, 2016). Entretanto, o rápido desenvolvimento de diversas indústrias, dentre elas as de fertilizantes e pesticidas, proporcionou que resíduos contendo elementos potencialmente tóxicos direta ou indiretamente sejam liberados no meio ambiente em quantidades cada vez maiores, fato que tem causado severas poluições a ele (WANG; CHEN, 2006).

O monitoramento dos traços de metais faz-se essencial, pois desde pequenas alterações nas concentrações, sejam elas naturais ou antropogênicas, podem ser danosas. Os métodos mais comuns para determinação de metais potencialmente tóxicos em amostras ambientais utilizam técnicas espectroscópicas de alta sensibilidade. A necessidade de transformar a amostra sólida em uma solução –

**Fabiano Piechontcoski**  
[fabpie@alunos.utfpr.edu.br](mailto:fabpie@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

**Simone Delezuk Inglez**  
[simoneinglez@utfpr.edu.br](mailto:simoneinglez@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autorial:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



pré-tratamento de amostra, é um fator em comum entre os métodos utilizados. O processo convencional de digestão é a etapa mais demorada da análise, além de ser laboriosa, exige de elevadas quantidades de reagentes e existe uma alta possibilidade de contaminação (BETTINELLI et al., 2000).

O pré-tratamento objetiva a extração dos metais presentes no solo, para isso nas últimas duas décadas alternativas sustentáveis vêm sendo desenvolvidas, uma destas é a extração assistida por ultrassom (RUTKOWSKA; NAMIEŚNIK; KONIECZKA, 2017). Esse modo de extração mostra-se eficiente para determinação de metais por várias formas analíticas, entre elas a espectrometria de absorção atômica (BENDICHO; LAVILLA, 2000).

A partir dessas ideias, mostra-se necessária a apresentação de métodos que facilitem, agilizem e reduzam custos para análise das concentrações do cádmio presente em solos agrícolas. O pré-tratamento apresenta pontos que são fundamentais para atender esses tópicos, uma vez que os métodos convencionais para este procedimento demandam de práticas laboriosas, demoradas e de altas concentrações de ácidos.

### MATERIAIS E MÉTODOS

**Reagentes e soluções.** Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico. As soluções foram preparadas em vidrarias previamente tratadas em banho de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 10% v/v por 24 horas, utilizando para limpeza água ultrapura com resistividade de  $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$  (Master System MS 2000, GEHAKA). Para a extração foram utilizadas soluções de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 65% supra puro (Merck), ácido clorídrico (HCl) 37% P.A. (Alphatec) e ácido fluorídrico (HF) 48% P.A. (Merck). A curva de calibração do cádmio foi obtida a partir de padrão-estoque (Specsol).

**Amostras de solo.** Para otimização do processo de extração assistida por ultrassom utilizou-se uma amostra uniforme e homogênea composta por uma mistura de diferentes tipos de solo (cambissolo e latossolo). A verificação da exatidão foi avaliada por meio da análise de amostra de referência do EMBRAPA nomeado Material de Referência Solo, Código: RM-Agro E2002a. E por fim, na aplicação analítica foram analisadas amostras de solo em três profundidades distintas do tipo cambissolo de mata nativa adjacente à Fazenda Escola Capão da Onça da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

**Otimização do método de extração assistida por ultrassom.** Utilizando o delineamento composto central rotacional – planejamento fatorial completo 24 com 8 pontos axiais e três repetições no ponto central, objetiva-se determinar a combinação de variáveis capaz de extrair a maior quantidade do elemento presente nas amostras de solo. As variáveis empregadas foram concentração dos ácidos na solução extratora (HCl,  $\text{HNO}_3$  e HF) e tempo de ultrassom, cujos níveis são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Níveis inferiores e superiores do planejamento experimental da otimização das variáveis no processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Cd em amostras de solo.

| Variáveis                             | -2 | -1   | 0  | +1   | +2 |
|---------------------------------------|----|------|----|------|----|
| HCl (% v v <sup>-1</sup> )            | 0  | 12,5 | 25 | 37,5 | 50 |
| $\text{HNO}_3$ (% v v <sup>-1</sup> ) | 0  | 12,5 | 25 | 37,5 | 50 |
| HF (% v v <sup>-1</sup> )             | 0  | 2,5  | 5  | 7,5  | 10 |
| Tempo de extração (min)               | 10 | 22   | 35 | 47   | 60 |

Fonte: Autoria própria (2019).

Os dados experimentais foram processados com o software Statistica 8.0 (StatSoft Inc., Tulsa, USA).

Procedimento analítico. Alíquotas das amostras de solo com aproximadamente 0,1 g foram pesadas em balança analítica modelo Mark 205 A (BEL Engineering) diretamente em tubos Falcon, adicionando a quantidade adequada dos ácidos da solução extratora em concentração adequada e água ultra-pura até o volume de 2 mL. As amostras passaram pelo banho ultrassônico modelo USC-1400A (UNIQUE) a temperatura de 50°C e a tempo de extração adequados. Com a extração concluída, as amostras foram avolumadas para 15 mL e filtradas. A concentração do elemento cádmio na amostra foi determinado fazendo o uso do espectrômetro de absorção atômica AAnalyst 700 (Perkin Elmer) com atomização em chama, obtendo a concentração do elemento.

Verificação da exatidão e parâmetros de mérito. Após a determinação das condições otimizadas para o método, fez-se a verificação de exatidão utilizando de uma amostra de referência e nela aplicando as condições otimizadas, cujos resultados foram obtidos em triplicata e expressos como média  $\pm$  desvio padrão.

Além da verificação da exatidão para o método proposto, a validação estatística do método otimizado para extração assistida por ultrassom do elemento cádmio em amostras de solo faz-se necessária. A validação estatística é realizada por meio dos parâmetros de mérito: limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ).

O LOD foi determinado a partir do desvio padrão de dez medidas consecutivas do branco das amostras dividido pelo valor da inclinação da respectiva curva de calibração multiplicado pelo fator de segurança 3, que confere nível de confiança de 99,6%, e o LOQ como sendo 3,33 vezes o valor do limite de detecção (IUPAC, 1978).

Aplicação analítica. A aplicação analítica foi realizada em amostra de solo da região de Ponta Grossa-PR, proveniente de mata nativa adjacente à Fazenda Escola, no intuito de correlacionar as quantidades presentes do elemento Cádmio em profundidades de até 20 cm, como determinado pela Resolução CONAMA nº 420/2009.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização do processo de extração assistida por ultrassom. A otimização do processo de extração por ultrassom teve por objetivo avaliar a influência do tipo e concentração da solução extratora e tempo de extração na concentração final de cádmio em amostras de solo. Para tanto, as concentrações do elemento foram monitoradas seguindo o planejamento experimental e os resultados obtidos são exibidos na Tabela 2 (página 4).

Fazendo uso do software Statistica 8.0 (StatSoft Inc., Tulsa, USA), o planejamento experimental foi analisado, obtendo-se para estudo a tabela dos efeitos das variáveis na concentração final de cádmio em amostras de solo, a tabela de análise da variância (ANOVA), e as superfícies de resposta relacionando a concentração final de cádmio em amostras de solo e as variáveis estudadas.

No entanto, vale ressaltar que não se busca um modelo estatístico para previsões, e sim a determinação de uma região ótima de operação. Dessa forma, a análise da representação gráfica dos efeitos é a que se faz útil.

Tabela 2 – Resultados obtidos do planejamento fatorial completo 24 com 8 pontos axiais e três repetições no ponto central para otimização das variáveis no processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Cd em amostras de solo.

| Exp. | [H Cl] | [HN O <sub>3</sub> ] | [H F] | Tempo | [Cd] (µg g <sup>-1</sup> ) | Exp. | [H Cl] | [HN O <sub>3</sub> ] | [H F] | Tempo | [Cd] (µg g <sup>-1</sup> ) |
|------|--------|----------------------|-------|-------|----------------------------|------|--------|----------------------|-------|-------|----------------------------|
| 1    | -1     | -1                   | -1    | -1    | 88,79                      | 15   | -1     | +1                   | +1    | +1    | 102,08                     |
| 2    | +1     | -1                   | -1    | -1    | 101,52                     | 16   | +1     | +1                   | +1    | +1    | 102,27                     |
| 3    | -1     | +1                   | -1    | -1    | 100,13                     | 17   | -2     | 0                    | 0     | 0     | 98,93                      |
| 4    | +1     | +1                   | -1    | -1    | 101,02                     | 18   | +2     | 0                    | 0     | 0     | 102,27                     |
| 5    | -1     | -1                   | +1    | -1    | 90,47                      | 19   | 0      | -2                   | 0     | 0     | 99,65                      |
| 6    | +1     | -1                   | +1    | -1    | 101,40                     | 20   | 0      | +2                   | 0     | 0     | 93,73                      |
| 7    | -1     | +1                   | +1    | -1    | 101,95                     | 21   | 0      | 0                    | -2    | 0     | 85,69                      |
| 8    | +1     | +1                   | +1    | -1    | 101,38                     | 22   | 0      | 0                    | +2    | 0     | 113,42                     |
| 9    | -1     | -1                   | -1    | +1    | 104,67                     | 23   | 0      | 0                    | 0     | -2    | 98,42                      |
| 10   | +1     | -1                   | -1    | +1    | 102,01                     | 24   | 0      | 0                    | 0     | +2    | 112,24                     |
| 11   | -1     | +1                   | -1    | +1    | 101,67                     | 25   | 0      | 0                    | 0     | 0     | 113,97                     |
| 12   | +1     | +1                   | -1    | +1    | 101,16                     | 26   | 0      | 0                    | 0     | 0     | 114,45                     |
| 13   | -1     | -1                   | +1    | +1    | 102,52                     | 27   | 0      | 0                    | 0     | 0     | 112,20                     |
| 14   | +1     | -1                   | +1    | +1    | 102,11                     | -    | -      | -                    | -     | -     | -                          |

Fonte: Autoria própria (2019).

Em uma superfície de resposta, é possível analisar a concentração final de cádmio em amostras de solo em relação às variáveis estudadas, e a Figura 1 (página 5) apresenta as superfícies de resposta obtidas para este trabalho.

Em análise às superfícies de resposta adquiridas para este planejamento, observa-se que a máxima obtenção de cádmio é obtida nas condições próximas ao centro do planejamento, sendo sugeridas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições ótimas obtidas para obtenção de Cd empregando a extração assistida por ultrassom.

| Variáveis                               | Condições ótimas |
|---|------------------|
| HCl (% v v <sup>-1</sup> )              | 25%              |
| HNO <sub>3</sub> (% v v <sup>-1</sup> ) | 25%              |
| HF (% v v <sup>-1</sup> )               | 10%              |
| Tempo de extração (min)                 | 60               |

Fonte: Autoria própria (2019).

Para caracterização como condições ótimas de operação, se faz necessário a aplicação de uma amostra de solo com quantidade certificada de cádmio nas condições sugeridas para verificar a exatidão do método proposto.

Verificação da exatidão e parâmetros de mérito. A verificação da exatidão do método proposto foi avaliada por meio da análise de amostra de referência contendo concentrações conhecidas dos analitos, sendo esta amostra proveniente do EMBRAPA (Material de Referência Solo, Código: RM-Agro E2002a). O resultado obtido na análise desta amostra está apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultado obtido (média ± desvio padrão, n=3) na aplicação das condições otimizadas e valor certificado para o elemento Cd nas amostras de solo RM-Agro.

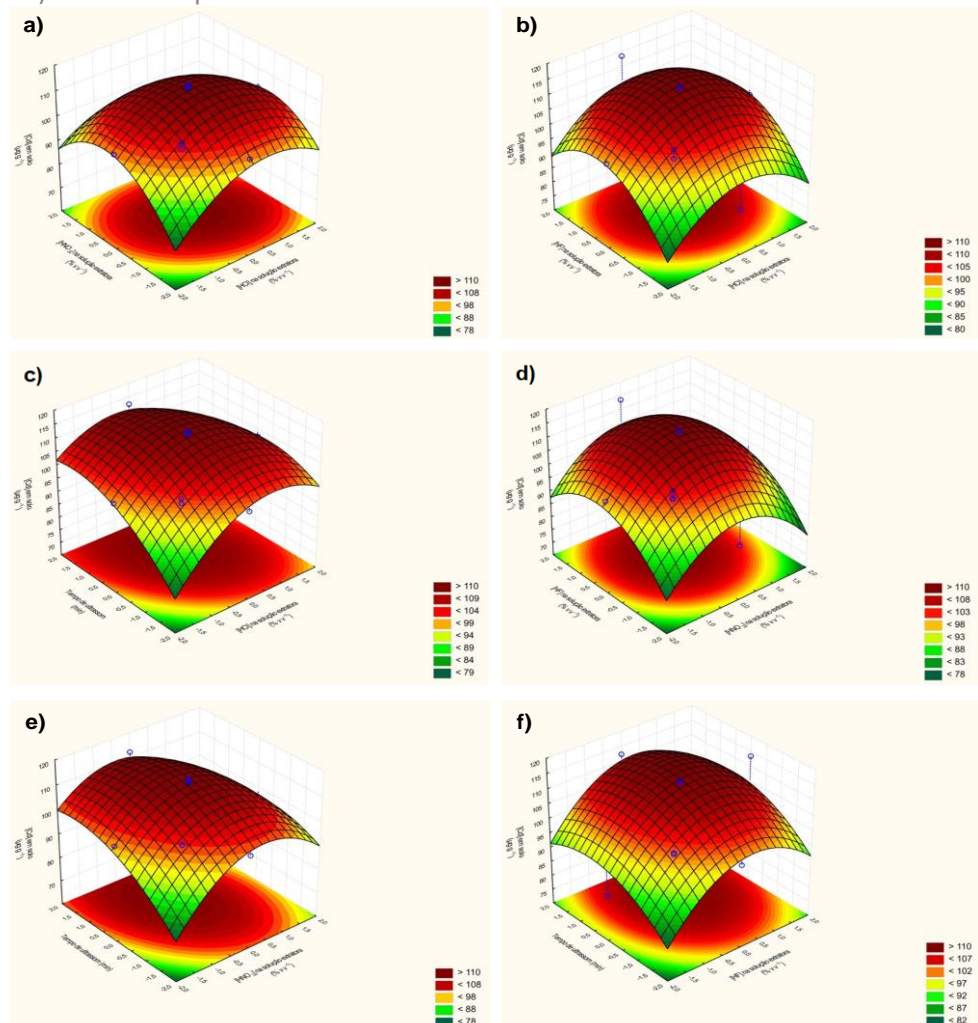
|                | Cádmio (µg g <sup>-1</sup> ) |               |
|----------------|------------------------------|---------------|
| RM-Agro E2002a | Determinado                  | 93,77 ± 4,22  |
|                | Certificado                  | 94,00 ± 11,40 |

Fonte: Autoria própria (2019).

O resultado obtido apresenta boa correlação entre os valores determinados pelo método proposto e o valor certificado para determinação de cádmio em amostras de solo.

Figura 1 – Superfícies de resposta obtidas para otimização multivariada das variáveis do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de cádmio em amostras de solo relacionando a concentração de Cd em solo em função da concentração de:

- HCl e HNO<sub>3</sub> com as demais variáveis no nível 0;
- HCl e HF com as demais variáveis no nível 0;
- HCl e tempo de ultrassom com as demais variáveis no nível 0;
- HNO<sub>3</sub> e HF com as demais variáveis no nível 0;
- HNO<sub>3</sub> e tempo de ultrassom com as demais variáveis no nível 0;
- HF e tempo de ultrassom com as demais variáveis no nível 0.



Fonte: Autoria própria (2019).

A Tabela 5 apresenta os parâmetros de mérito obtidos para determinação de Cd em amostras de solo por FAAS após extração assistida por ultrassom.

Tabela 5 – Parâmetros de mérito para determinação de cádmio em amostras de solo empregando a extração assistida por ultrassom e FAAS.

| Parâmetros de mérito                         | Cádmio |
|--|--------|
| Faixa de calibração (mg L <sup>-1</sup> )    | 0,5-5  |
| Coefficiente de correlação (R <sup>2</sup> ) | 0,9996 |
| LOD método (µg g <sup>-1</sup> )             | 2,86   |
| LOQ método (µg g <sup>-1</sup> )             | 9,88   |

Fonte: Autoria própria (2019).

A análise aos valores obtidos para verificação da exatidão e parâmetros de mérito do método proposto para determinação de cádmio em amostras de solo afirmam que o método apresenta boa estimativa de precisão.

Aplicação analítica. A aplicação analítica foi realizada para determinação de Cd em amostra de solo do tipo cambissolo e característica de mata nativa adjacente à Fazenda Escola Capão da Onça da Universidade Estadual de Ponta Grossa. O solo foi avaliado em três profundidades distintas, visto que a Resolução CONAMA nº 420/2009 determina que a amostragem do solo para caracterização elementar deve ser realizada em uma profundidade de 0 a 20 cm.

Para as profundidades testadas, 0-10 cm, 10-20 cm e maior que 20 cm, a concentração de cádmio foi menor que o LOD<sub>Método</sub>.

Segundo a lista de valores orientadores para solos disponibilizada pela Resolução CONAMA nº 420/2009, o valor de referência para prevenção para cádmio é dito em 1,3 mg kg<sup>-1</sup> de peso seco, enquanto que o valor de investigação para solos agrícolas é dito em 3 mg kg<sup>-1</sup> de peso seco. Nota-se que o solo apresentou concentrações de cádmio menores que o limite de detecção do equipamento, sendo este 2,86 mg kg<sup>-1</sup>. Dessa forma, devido à sensibilidade do equipamento, não é possível afirmar se o solo analisado se encontra dentro dos limites de prevenção estipulados pela Resolução. No entanto, o solo deste estudo não necessita de investigação, dado que situa abaixo do valor para solos agrícolas.

### CONCLUSÃO

A utilização do método de extração assistida por ultrassom como pré-tratamento da amostra e do FAAS para a determinação da concentração de cádmio no solo de mata nativa mostrou-se eficaz, com boa estimativa de precisão.

A aplicação do método é simples, rápida e precisa para determinar-se concentrações de Cd, produz menos resíduos pois são necessárias quantidades mínimas de amostras e reagentes.

Para a amostra de solo nativo os resultados mostraram que não é possível dizer se está dentro dos limites de prevenção, entretanto, este não necessita de investigação por estar situado abaixo de 3 mg kg<sup>-1</sup> de peso seco.

### REFERÊNCIAS

- BENDICHO C.; LAVILLA, I. Ultrasound-Assisted Metal Extractions. **Encyclopedia of separation science**, 2000, P. 4421-4426, 2000.
- BETTINELLI, M.; BEONE, G.N.; SPEZIA, S.; BAFFI, C. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 424, n. 2, 2000.
- DOULA, M.K.; SARRIS, A. Chapter 4 - Soil Environment. In: POULOPOULOS, S. G.; INGLEZAKIS, V. J. (Ed.). **Environment and Development**, Elsevier, Amsterdam, p. 213-286, 2016.
- IUPAC. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis—II: Data interpretation Analytical chemistry division. **Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy**, v. 33, n. 6, p. 241-245, 1978.
- RUTKOWSKA, M.; NAMIEŚNIK, J.; KONIECZKA, P. Chapter 10 - Ultrasound-Assisted Extraction. In: PENA-PEREIRA, F.; TOBISZEWSKI, M. **The application of green solvents in separation processes**, Elsevier, p. 301-324, 2017.
- WANG, J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. **Biotechnology advances**, v.24, n.5, p.427-451, 2006.