

# Métodos de abertura de amostras de solo para determinação de metais

## *Soil sampling methods for metal determination*

Lúrian A. D. da Cruz\*, Danielle C. Schnitzler†

### RESUMO

O solo é um recurso natural de extrema importância, é fonte de alimento para as plantas e onde a agricultura, pecuária e silvicultura são desenvolvidas, atividades que são fundamentais para a alimentação dos seres vivos. Além das espécies metálicas comumente encontradas no solo, metais podem ter origem de contaminação antrópica, devido a resíduos introduzidos ao solo. Nesse contexto, se torna indispensável métodos de abertura de amostra eficientes para avaliar a composição do solo e inferir sobre questões ambientais. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi verificar diferentes métodos de abertura de amostras de solo para avaliação de metais. A metodologia empregada inicialmente foi a busca de artigos científicos na base de dados Web of Science, nos últimos 5 anos, com combinações de palavras-chave entre *soil, metal, determination, methods*. O levantamento bibliográfico apresentou diversos métodos de extração. Os métodos aplicados dependem principalmente do objetivo, neste sentido os métodos da EPA foram os escolhidos, pois auxiliam no estudo do comportamento da dinâmica ambiental das espécies metálicas.

**Palavras-chave:** solo, espécies metálicas, extração

### ABSTRACT

The soil is an extremely important natural resource, it is a source of food for plants and where agriculture, livestock and forestry are developed, activities that are fundamental for the nourishment of living beings. In addition to the metallic species commonly found in the soil, metals can be caused by anthropogenic contamination, due to residues introduced into the soil. In this context, efficient sampling opening methods are essential to assess soil composition and infer about environmental issues. Thus, the objective of this work was to verify different methods of opening soil samples for metals evaluation. The methodology initially employed was the search for scientific articles in the Web of Science database, in the last 5 years, with keyword combinations among *soil, metal, determination, methods*. The bibliographic survey presented several extraction methods. The applied methods depend mainly on the objective, in this sense the EPA methods were chosen, as they help in the study of the environmental dynamic's behavior of metallic species.

**Keywords:** soil, metallic species, extraction

## 1 INTRODUÇÃO

O solo é um dos recursos naturais mais importantes da Terra, é base para o cultivo de vegetação e outros seres vivos na biosfera, é fonte de alimento para as plantas e o espaço de vida onde a agricultura, pecuária e silvicultura (MORILLAS et. al., 2020).

O Brasil possui uma grande diversidade de solos em sua extensão continental, decorrente da ampla diversidade de pedoambientes e de fatores de formação. De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), os solos são divididos em 13 classes. Esses tipos de solo se diferem pela composição,

\* Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil; [lurian.2016@alunos.utfpr.edu.br](mailto:lurian.2016@alunos.utfpr.edu.br)

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba; [daniellec@utfpr.edu.br](mailto:daniellec@utfpr.edu.br)

características químicas, físicas e morfológicas, pela origem e proporção de areia, argila e silte (EMBRAPA, 1997).

Devido sua importância é essencial conhecer o conteúdo total dos elementos presentes nos solos, permitindo fazer uma investigação de sua abundância e distribuição. Além disso, por vezes certos elementos e poluentes são encontrados mesmo em baixas concentrações que podem ser prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Nesse sentido, os metais devem ser considerados, pois entram no solo naturalmente (através das rochas) ou por ações antropogênicas (MORILLAS et. al., 2020).

Um aumento da quantidade de espécies metálicas no ambiente do solo vem da expansão contínua da urbanização e industrialização e gera preocupação devido à sua persistência e fácil absorção pelas plantas, que por sua vez podem prejudicar a saúde humana através da cadeia alimentar. Esses metais também podem ser mobilizados para aquíferos, incorporados aos aerossóis atmosféricos por mecanismos como a volatilização natural, ou mesmo por processos de fitovolatilização (MORILLAS et. al., 2020).

Nesse contexto, se torna indispensável a verificação de metais em solos, a fim de avaliar se a concentração desses metais está compatível com a composição de cada solo ou se ocorre contaminação. Neste sentido, faz-se necessário encontrar métodos de abertura de amostra e técnicas analíticas que sejam sensíveis em nível traço. Visando todos esses aspectos, o objetivo desse trabalho foi realizar um levantamento de métodos de abertura de amostras de solo para determinação de metais e posteriormente avaliar sobre a dinâmica ambiental em solos pertencentes à classe dos Cambissolos.

## 2 MÉTODO (OU PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA)

A metodologia empregada foi a busca de artigos científicos na base de dados *Web of Science*, nos últimos 5 anos, com algumas combinações de palavras-chave entre *soil*, *metal*, *determination*, *methods*. As diversas palavras-chave utilizadas foram combinadas para aumentar o alcance da pesquisa e ter uma visão geral das publicações sobre o assunto.

Os números de publicações estão na tabela 1. É possível notar que existem muitos pesquisadores trabalhando com metais ainda nos dias de hoje. Isso demonstra a importância de caracterizar e conhecer a dinâmica destas espécies, visando questões ambientais, produção de plantas com maior teor nutricional, comportamentos destas espécies no solo, sua mobilidade, entre outros fatores.

**Tabela 1 – Quantidade de artigos publicados ao longo dos anos por palavra-chave**

Palavras-chave	Número de artigos/ano				
	2017	2018	2019	2020	2021 (até agosto)
soil + metal	12248	14072	16225	19051	21306
metal + determination + soil	4754	5548	6123	7380	7701
extraction + methods + metal + soil	4954	5889	6795	8189	9277

**Fonte: Autoria própria (2021).**

Nestes artigos foram encontrados métodos de extração de metais em solo com diversas finalidades, tais como: (i) comparação de métodos de extração; (ii) quantificação de metais para caracterização do solo; (iii) extração de metais para determinar o melhor método instrumental de análise; e (iv) extração para o estudo da fonte de poluição, avaliação de riscos ecológicos e à saúde humana. É notável que cada método apresenta dependência das características das amostras, tais como: composição do solo, granulometria, pH, umidade, etc. Os métodos são denominados: Mehlich-1, Mehlich 3, Resina, DTPA, Água régia, EPA 3051, EPA 3051A e

USEPA 3050B (desenvolvidos pelo órgão ambiental dos Estados Unidos), método Tamm e métodos adaptados. Esses métodos se diferem pelo tipo de solução extratora e o mecanismo de extração, conforme indicado no quadro 1.

**Quadro 1 – Métodos de extração de metal em solo.**

Método	Descrição
Mehlich-1	Solução extratora ácida composta por HCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> variando a proporção de solo: solução.
Mehlich-3	Solução extratora ácida composta por CH <sub>3</sub> COOH, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> F e EDTA.
Resina	Trabalhos que utilizam resinas aniônica, catiônica ou mista.
DTPA	Solução extratora [(HOCOCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH), um agente quelante, combina-se com os íons livres de Cu, Fe, Mn e Zn, formando complexos solúveis, e reduz suas atividades em solução.
Água régia	Solução extratora composta por HNO <sub>3</sub> e HCl na proporção 1:3.
EPA 3051	Solução extratora HNO <sub>3</sub> concentrado em sistema fechado – forno micro-ondas. Este é o método mais encontrado na literatura e considerado o método padrão de extração.
EPA 3051A	Solução extratora composta por HNO <sub>3</sub> e HCl concentrado em uma proporção 3:1 em sistema fechado – forno micro-ondas.
Tamm	Solução extratora composta por ácido oxálico, oxalato de amônio, pH = 3,0 com ácido clorídrico concentrado.
Cátions trocáveis	Solução extratora de KCl 1 mol L <sup>-1</sup> , agitação e filtração. Usado para determinar Al <sup>3+</sup> , Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup>
USEPA 3050B	Solução extratora composta por HNO <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , em chapa de aquecimento ou micro-ondas.
HCl	Método adaptado: Extração apenas com HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>
(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	Método adaptado: Extração com (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> em banho ultrassônico.
HCl, HNO <sub>3</sub> e HClO <sub>4</sub>	Método adaptado: Extração com HCl (37%), HNO <sub>3</sub> (65%) e HClO <sub>4</sub> (70%) em micro-ondas e diluição posterior em HNO <sub>3</sub> a 2%.

**Fonte: Autoria própria (2021).**

Após a realização deste levantamento foi feita uma avaliação dos métodos de extração.

### 3 RESULTADOS

Nota-se que os principais metais analisados são: Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, Mg, Al, Hg, Cr, Pb, As, Cd, Ni, Co e V. Os limites de quantificação apresentados por estes artigos foram na ordem de 0,07 mg kg<sup>-1</sup>. Além disso, os métodos propostos permitem avaliar diferentes objetivos, por exemplo, avaliar a especiação e a biodisponibilidade. Neste contexto, os autores Vodyanitskii, Morillas, Schoninger, Guan e Ji apresentaram resultados de especiação para os metais Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Cr, As, Co, Mn e V. Já o Andrade e colaboradores discutiram sobre biodisponibilidade do Zn, Mn e Cu. Tavares e colaboradores, por sua vez, discutiram tanto os teores totais quanto a biodisponibilidade dos metais Cu, Mn, Zn, Cr, Co, Ni, Cd e Pb.

Em todos os procedimentos encontrados nota-se a presença de soluções extratoras que possuem a característica de extrair o metal de interesse da amostra de diferentes formas: dissolução ácida, complexação, troca aniônica e catiônicas. Além disso, dependendo do objetivo do trabalho, se a extração é total, ou para avaliar a biodisponibilidade, as proporções e concentrações das soluções extratoras são modificadas proporcionando métodos distintos.



A solução de ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) como extrator é usada para extrair micronutrientes presentes no solo, sendo um agente quelante adequado para complexar simultaneamente Cu, Fe, Mn e Zn. Combina-se com os íons livres desses elementos, formando complexos solúveis, e reduz suas atividades em solução. Como consequência, os íons desorvem da superfície dos colóides ou solubilizam-se a partir da fase sólida para reabastecer os íons em solução. Os teores de Cu, Fe, Mn e Zn complexados acumulados na solução, durante a extração dependem da atividade desses íons livres, da habilidade do solo em reabastecer a solução da estabilidade do quelato e da capacidade do complexante em competir com a matéria orgânica pelo íon. (LOMBARDI, 2002)

EPA 3051, EPA 3051A e USEPA 3050B são metodologias desenvolvidas pelo órgão ambiental dos Estados Unidos (EPA ou USEPA em inglês) e são reconhecidas mundialmente em digestões ácidas. A diferença entre os métodos da EPA está no método de preparação das amostras. No 3050B faz-se uso de bloco digestor, placas de aquecimento, já no 3051A a abertura das amostras é feita em forno micro-ondas. EPA 3051A é o método mais utilizado para determinar o pseudo conteúdo total de elementos em solos com interesse ambiental, envolve a digestão em um sistema de forno de micro-ondas fechado com HNO<sub>3</sub> e HCl (3:1) ou apenas HNO<sub>3</sub> concentrado (EPA 3051). Água régia é outra metodologia frequentemente usada para extrair conteúdos pseudo-totais de metais em solos, normalmente, este método envolve a digestão em um sistema aberto e usa os mesmos ácidos concentrados especificados pela EPA 3051A; entretanto, o método da água régia usa a proporção inversa de ácido: HCl/HNO<sub>3</sub> 3:1. USEPA 3050B também não é uma técnica de digestão total. É uma digestão ácida muito forte que dissolve quase todos os elementos que podem se tornar “ambientalmente disponíveis”. Portanto, os elementos ligados em estruturas de silicato não são normalmente dissolvidos por este procedimento, pois eles geralmente não são móveis no ambiente.

O método Tamm, desenvolvido em 1922 por Olof Tamm e posteriormente modificado por Schwertmann (1959), é utilizado para determinar metais ligados às formas amorfas e pouco cristalinas de óxidos de ferro em solos e minerais de argila. Esse procedimento é largamente utilizado em estudos de gênese e exploração geoquímica. O princípio do método, o qual utiliza solução de oxalato de amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup>, ajustando-se o pH com ácido oxálico, consiste em promover a redução e, conseqüentemente, dissolução da ferridrita durante duas horas, sem reagir com formas cristalinas de óxidos de ferro, tais como goethita e hematita. Esse procedimento deve ser procedido na ausência de luz, uma vez que formas cristalinas podem ser dissolvidas, além da degradação do reagente em tais circunstâncias (SILVEIRA, 2002).

Também são usados equipamentos que permitem promover a abertura da amostra, como chapa de aquecimento, banho ultrassom e forno micro-ondas. O equipamento convencional é a chapa de aquecimento, porém, está sujeita a perdas de analito e/ou contaminações, por se tratar de um sistema aberto. Desta forma, o emprego de micro-ondas, apresenta-se hoje como uma alternativa aos procedimentos convencionais já que reduz o tempo de preparo de amostras e os problemas associados com perdas dos componentes mais voláteis e contaminação. Já o ultrassom tem como vantagem uma geometria que permite analisar um número maior de amostras, porém exige muitos parâmetros que interferem no resultado, como temperatura e pressão do sistema, viscosidade do extrator, potência, amplitude e frequência da onda ultrassônica, material, geometria e posição do reator empregado para a preparação da amostra, fazendo com que o processo seja mais trabalhoso.

Os métodos citados até então foram usados em diversos trabalhos, para diferentes finalidades.

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) realizou trabalhos a fim de comparar alguns dos métodos de extração citados. Para a análise de Zn, Mn e Cu, fez a comparação dos métodos Mehlich-1 nas proporções solo:solução 1:5 e 1:10, Mehlich-3 e DTPA. As soluções extratoras estudadas não são capazes de estimar adequadamente a disponibilidade de Zn no solo. As soluções extratoras, exceto o Mehlich-1 1:10 para o Mn, conseguem discriminar o Mn e o Cu aplicados e estimam adequadamente as suas disponibilidades



(ANDRADE; SOBRAL, 2016). Em outro estudo, a EMBRAPA comparou 6 diferentes métodos: Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051A, DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3. As análises foram realizadas para a determinação dos teores de metais totais e biodisponíveis de interesse ambiental. e teve como conclusão que se pode dar preferência aos métodos EPA-3051 para os valores pseudo-totais e Mehlich-3 para valores de biodisponibilidade (TAVARES; OLIVEIRA, 2017).

Já Soares e colaboradores (2010), determinaram cátions trocáveis utilizando a solução extratora KCl a fim de determinar o método de análise mais eficiente, tais como: ICP OES e Volumetria. Os resultados mostram que os dois métodos forneceram resultados reprodutíveis e precisos para a determinação de Ca, Mg e Al quando o extrato foi analisado sem diluição. Vale ressaltar que os métodos analisados por ICP-OES e volumetria possuem limites de quantificação (LQ) diferentes, que variaram de 0,03 a 0,15 mol L<sup>-1</sup> para ICP-OES e 0,30 a 0,61 mol L<sup>-1</sup> para volumetria. Neste sentido, foi feito 2 diluições de 5 e 10 vezes para a detecção por ICP-OES, além da alíquota sem diluição.

Para determinar o teor de dos metais Cu, Zn e Pb em solos hidromórficos, Vodyanitskii e colaboradores (2020) usaram o método de Tamm onde avaliaram as soluções extratoras. Concluíram que a eficiência dos extratores está na seguinte ordem: oxalato > EDTA > CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>. Para o método EPA 3051A, Morillas e colaboradores (2020), realizaram estudo de recuperação dos metais em solos peruano obtendo as seguintes recuperações: 92% para As, 89% para Cd, 89% para Mn, 85% para Pb, 82% para Ni, 78% para Co, 78% para Cr, 77% para Cu e 75% para Zn.

Nesta pesquisa encontrou-se também métodos adaptados, como: extração apenas com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> usado por Schoninger e colaboradores (2021) na extração do cobre e zinco em solos com alto teor de matéria orgânica. No trabalho os autores comparam o uso do HCl com o método Mehlich 3, obtendo um resultado favorável para a solução de Mehlich 3. A extração com hexametáfosfato de sódio [(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] em banho ultrassônico foi usado por Guan e colaboradores (2019) para determinar os metais: Cu, Cr, Mn, Ni, V e Zn. a fim de comparar métodos de regressão: regressão linear múltipla (SMLR) e regressão de mínimos quadrados parciais (PLS), mostrando que os modelos foram eficientes. Ji e colaboradores (2021) estudaram a extração usando HCl (37%), HNO<sub>3</sub> (65%) e HClO<sub>4</sub> (70%) em micro-ondas e diluição posterior em HNO<sub>3</sub> a 2%, para determinar os metais: Cd, Zn, Cu, Ni, Cr e As. O objetivo deste trabalho foi verificar se houve alteração na distribuição dos metais no solo depois da passagem de um supertufão. Os autores realizaram um estudo comparativo com concentrações encontradas antes e depois do evento climático. Eles concluíram que o evento climático pode conduzir a migração massiva de metais.

Com esse levantamento de métodos de abertura de amostras de solo para determinação de metais, foi possível verificar que cada método apresenta vantagens e desvantagens, que depende da composição do solo, das características da amostra, tais como: granulometria, pH, umidade. Assim como, depende do objetivo do trabalho, por exemplo, se for para determinar metais disponíveis para o ambiente ou não. Além disso, é importante ressaltar que cada espécie metálica presente no solo apresenta uma dinâmica associada as suas características físico-químicas, que devem ser avaliadas na hora de escolher o método mais eficiente. Dentro deste contexto foi escolhido o método 3051A, que faz uso de forno micro-ondas nas amostras de solo pertencente à classe dos Cambissolos.

#### 4 CONCLUSÃO

A literatura mostra o notável interesse no estudo por metais em solos. O levantamento bibliográfico apresentou diversos métodos de extração. Os métodos aplicados dependem principalmente do objetivo, neste sentido o método 3051A da EPA foi o escolhido.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a orientadora do projeto Prof<sup>(a)</sup>. Danielle Caroline Schnitzler, a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao LEMASSA. Ao Ministério Público do Paraná e ao Ministério do Trabalho. Ao Programa de pós-graduação da UTFPR. Ao Laboratório multiusuários (LAMAQ) e aos meus colegas de laboratório.

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE, M.; SOBRAL, L. F. **Extrações com Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA em Argissolo Fertilizado com Zinco, Manganês e Cobre**. Aracaju: EMBRAPA, 2016.
- EMBRAPA - **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2 ed. Rio de Janeiro, 1997.
- GUAN, Q.; **Prediction of heavy metals in soils of an arid area based on multi-spectral data**. China: Journal of Environmental Management, 2019.
- JI, Y.; **Impact of a super typhoon on heavy metal distribution, migration, availability in agricultural soils**. China: Environmental Pollution, 2021.
- LOMBARDI, M. C. C. **Extração de micronutrientes em solo com solução de DTPA em forno de micro-ondas com radiação focalizada**. São Carlos, 2002.
- MORILLAS, H. **Impact assessment of metals on soils from Machu Picchu archaeological site**. Peru: Chemosphere, 2020.
- SCHONINGER, E. L. **Método Mehlich 3 como substituinte ao HCl para extração de Cobre e Zinco em solos com alto teor de matéria orgânica do sul do Brasil**. Santa Maria, 2021.
- SCHWERTMANN, U. **Die fraktionierte extraction der freien eisenoxyde in boden, ihre mineralogischen formen und ihre entstehungsweisen**, Zeitung Pflanzenernähr Düng Bodenkontrolle, v.84 p.194-204, 1959.
- SILVEIRA, M.; **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biossólido**. Piracicaba, 2002.
- SOARES, R. **Uso de ICP OES e titrimetria para a determinação de cálcio, magnésio e alumínio em amostras de solos**. Niterói. 2010.
- SOBRAL, L. F. **Correlações entre os métodos Mehlich 1, Melich 3 e resina para análise de P e K em solos dos Tabuleiros Costeiros**. Aracaju: EMBRAPA, 2008.
- TAMM, O. **Eine methode zur bestimmung der anorganischen komponenten des gelkomplexes in Boden**, Medd, Statens Skogsförsöksanstalt, 1922.
- TAVARES, S. R. L.; OLIVEIRA, S. A.; **Avaliação de Diferentes Métodos de Extração de Metais Pesados em Solos Contaminados Provenientes de Atividades de Galvanoplastia**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2017.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Acid extraction of sediments, sludges, and soils**. Washington, DC, 2008.
- VODYANITSKII, Y. **Methodological aspects in the analysis of the content of mobile compounds of heavy metals in hydromorphic soils**. Russia: Applied Geochemistry, 2020.