

Efeito do grau de moenda na determinação do teor total de mercúrio no solo

Influence of soil grinding degree on the determination of total mercury concentration

R. M. S. Dias¹, L. Duarte & C. M. Sempiterno

RESUMO

De acordo com a Norma ISO 11464 (Qualidade do solo – Pré-tratamento de amostras para análises físico-químicas) para tomas inferiores a 2 g, a terra seca deve ser moída até passar num peneiro de malha $\leq 0,25$ mm, de modo a permitir que a homogeneidade da amostra seja tal que a variabilidade dos resultados seja minimizada. Esta tarefa é, no entanto, assaz morosa. Com o objectivo de avaliar o efeito da moenda no doseamento do mercúrio (Hg), em tomas de terra de cerca de 1 g, analisou-se este elemento em sete solos de Portugal Continental, derivados de diferentes materiais: (a) arenitos (podzol – Ap); (b) complexo derivado de xistos e “rañas” (solo mediterrâneo vermelho – Sr+Vx); (c) dioritos ou gabros (barro preto não calcário-Bp); (d) granitos (solo litólico húmico-Mng); (e) calcários (solo calcário pardo-Pc); (f) aluviões (aluviossolo moderno não calcário – A) e (g) xistos (solo mediterrâneo pardo - Px). De cada solo obtiveram-se cinco amostras representativas de terra seca ao ar, dividindo cada uma destas em duas fracções: numa a análise de Hg fez-se directamente na terra fina (< 2 mm) e, na

outra, fez-se na terra moída num moinho de ágata até que a amostra passasse completamente num peneiro de 0,15 mm de malha. A determinação do mercúrio foi efectuada por combustão da amostra seguida de quantificação por espectrofotometria de absorção atómica num analisador de mercúrio AMA 254, a 253,65 nm. Os resultados obtidos revelam que o efeito médio da moenda sobre os valores de Hg dependeu das características do solo, sendo significativo ($p \leq 0,05$) apenas em dois deles mas, mesmo para esses solos, os valores de concentração encontrados são similares. De notar que a moenda fina ($< 0,15$ mm) não aumentou significativamente ($p > 0,05$) a precisão dos resultados, sugerindo que na análise do teor total de mercúrio por este método é dispensável o passo da moenda fina das amostras.

ABSTRACT

According to ISO Standard 11464 (Soil quality – Pre-treatment of samples for physico-chemical analyses) for test samples below 2 g, the air dried soil sample

¹INIAP – Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, Tapada da Ajuda, Apartado 3228, 1301-903 Lisboa, e-mail: lqars.terras@mail.telepac.pt

must be ground to a particle diameter ≤ 0.25 mm, in order to have a homogeneous test sample and, therefore, minimize the variability of results. This is quite a time consuming task. The aim of this study was to compare the influence of two different degrees of grinding (<2 mm and <0.15 mm) on the determination of total mercury, with test samples of 1 g. This element was analysed in 7 different soils from Continental Portugal, derived from different parent material. Five representative samples were taken from each soil and manually crushed to pass a 2mm plastic sieve. Each sample was then split in two portions: in one of them, mercury was analysed directly on the fine earth fraction (< 2 mm); on the other portion, mercury analysis was carried out only after grinding the soil sample on a agate mill till it just passed a plastic sieve of <0.15 mm. Mercury analysis consisted on the combustion of the soil sample and quantification by atomic absorption spectrometry on an Advanced Mercury Analyser AMA-254, at 253,65 nm. The influence of grinding was dependent on the type of soil, being significant ($p \leq 0,05$) in two of them, but even for those soils the levels of mercury are similar. Grinding the soil to 0.15 mm did not increase significantly ($p > 0,05$) the precision of results suggesting that, for the determination of total mercury with a test sample of 1 g, it is not necessary to grind the soil to a fraction less than 2 mm.

INTRODUÇÃO

O mercúrio é um elemento muito tóxico para os animais, incluído o Homem, as plantas e os microrganismos. Estando presente nas lamas de depuração, em maior ou menor quantidade, a Directiva 86/278/CEE, relativa à valorização agrícola de

lamas de depuração de origem urbana, preconiza a sua análise, quer na lama, quer nos solos em que se prevê que esta venha a ser aplicada. Sendo o solo cada vez mais encarado como o destino final das lamas de depuração de origem urbana, têm vindo a aumentar as solicitações para determinar o mercúrio em terras.

O LQARS adquiriu recentemente um analisador de mercúrio que permite fazer a análise deste elemento numa série de substratos, sem haver necessidade de proceder à digestão ou eluição prévias das amostras. No caso das terras são utilizadas tomas de terra de cerca de 1 g.

Em química analítica as análises de terra incidem normalmente sobre a fracção inferior a 2 mm, designada de terra fina. No entanto, a Norma ISO 11464, relativa ao pré-tratamento de amostras para análises físico-químicas, preconiza que, para tomas de terra inferiores a 2 g, é necessário moer uma sub-amostra representativa da terra, até que esta passe na sua totalidade num peneiro de malha $\leq 0,25$ mm. Esta operação, que visa obter uma boa homogeneidade da amostra e, portanto, uma maior precisão dos resultados é, no entanto, uma tarefa assaz morosa e limitadora do rendimento do trabalho laboratorial.

Houba *et al.* (1993) estudaram o efeito de diferentes graus de moenda (2; 1; 0,5; 0,25 e 0,15 mm) quer na determinação das concentrações 'total' e 'disponível' de um vasto conjunto de macro e de microelementos (incluindo metais pesados), quer noutros parâmetros do solo, tais como o carbono orgânico, pH, etc., em 11 solos representativos da Holanda. Os referidos autores concluíram que na determinação da concentração 'total' de metais pesados, incluindo a de mercúrio, em solos semelhantes aos solos por eles estudados, se torna dispensável a moenda das amostras abaixo da fracção 2 mm, desde que se uti-

lize uma toma superior a 2 g de terra na análise. Aqueles autores determinaram o mercúrio, por absorção atômica com gerador de hidretos, na solução do digerido das terras com água régia.

Também Dias *et al.* (2002) estudaram o efeito da moenda fina na determinação das concentrações 'totais' dos metais pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, após digestão com água régia, em amostras de sete solos de Portugal Continental. Este estudo foi efectuado pelo facto da norma ISO 11466, que visa a digestão de amostras de terra por água régia, prescrever a moenda da terra fina (< 2 mm) até à obtenção de partículas de dimensão inferior a 0,15 mm. Aqueles autores concluíram que esta operação podia ser dispensada e a análise daqueles metais ser feita directamente na terra fina.

Assim, o estudo, que se apresenta, teve como objectivo avaliar a possibilidade de efectuar a determinação do mercúrio na fracção fina da terra. Para tal, em vários solos de Portugal Continental, procedeu-se à quantificação do mercúrio total na terra fina (< 2 mm) e na terra fina moída (< 0,15 mm) e estudou-se o efeito dos dois graus de moenda nos resultados obtidos.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos

Utilizaram-se amostras de sete solos de Portugal Continental, derivados de diferentes rochas mãe. No Quadro 1 apresentam-se algumas das suas principais características físico-químicas.

Tratamentos

Neste estudo aproveitaram-se os mesmos solos e tratamentos ensaiados em Dias *et al.* (2002). De cada amostra composta de

solos, homogeneizada, retiraram-se 5 subamostras com cerca de (125 ± 25) g, que foram secas a (36 ± 1) °C.

Em cada subamostra, colocada dentro de um saco duplo de plástico, procedeu-se à destruição manual dos agregados, batendo com um pilão sobre uma tábua de plástico pousada sobre o saco de terra. Esta foi depois crivada por um crivo de 2 mm de malha em polietileno de alta densidade.

Em seguida, cada subamostra foi dividida, pelo sistema dos quartos cruzados, em duas porções: uma delas não sofreu mais nenhuma manipulação, sendo designada de tratamento T1 (<2 mm); a outra porção foi completamente moída, usando um moinho de bolas em ágata, até passar num crivo de 0,15mm em nylon. De maneira a evitar que a moenda fosse demasiado fina a amostra foi primeiro crivada. A porção que ficava no crivo foi então moída durante 10 a 20 minutos, depois crivada e assim sucessivamente até que mais de 95% do material passasse pelo crivo. Esta porção foi designada de tratamento T2 (< 0,15 mm). Analisaram-se 70 subamostras (7 solos x 2 tratamentos x 5 repetições).

Determinações analíticas

A análise de mercúrio foi feita directamente num analisador de mercúrio AMA-254, da LECO. A amostra de terra foi seca e sofreu uma decomposição térmica a 850 °C, passando de seguida por um forno catalizador (550 °C) onde são retidas todas as substâncias halogenadas, NO_x e SO. O mercúrio é retido num tubo com partículas revestidas de ouro, onde formará um amálgama. Este tubo está termostaticado a 120 °C, de forma a que a água não condense, interferindo desta forma com a formação da amálgama. Em seguida, é libertado da amálgama por aquecimento (750 a 850 °C) e quantificado por espectrofotometria de

QUADRO 1 - Solos usados no estudo e algumas das suas características físico-químicas

| Classificação do solo | | Material | Textura | MO | pH | CTC | GSB |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------------|---------|-----------------------|--------------------|--------------------------|-------|
| SROA | FAO/UNESCO | originário | | (g kg ⁻¹) | (H ₂ O) | cmol(+) kg ⁻¹ | (%) |
| Podzol – Ap | Podzol | Arenitos | A | 5,5 | 5,7 | 3,33 | 36,9 |
| Mediterrâneo Vermelho – Sr+Vx | Luvissolo férrico | Complexo xistos e rañas | G | 11,5 | 4,6 | 11,52 | 26,2 |
| Barro preto não calcário – Bp | Vertissolo pélico | Dioritos ou gabros | G | 17,5 | 7,8 | 55,96 | 100,0 |
| Litólico Húmico – Mng | Cambissolo húmico | Granitos | FA | 31,4 | 5,7 | 12,24 | 24,8 |
| Calcário Pardo - Pc | Cambissolo calcário | Calcários | FGL | 16,3 | 8,1 | 14,18 | 100,0 |
| Alúvios. moderno não calcário – A | Fluvisso | Aluviões | FA | 19,0 | 8,0 | 12,63 | 100,0 |
| Mediterrâneo Pardo - Px | Luvissolo háplico | Xistos | F | 17,0 | 6,1 | 12,04 | 69,3 |

absorção atômica, a 253,65 nm. A concentração total de mercúrio é referida à terra seca a 105 °C, sendo o teor de humidade determinado por secagem, em estufa (105 °C), de cerca de 10 g de terra até peso constante.

Determinações analíticas

A análise de mercúrio foi feita directamente num analisador de mercúrio AMA-254, da LECO. A amostra de terra foi seca e sofreu uma decomposição térmica a 850 °C, passando de seguida por um forno catalizador (550 °C) onde são retidas todas as substâncias halogenadas, NO_x e SO. O mercúrio é retido num tubo com partículas revestidas de ouro, onde formará um amálgama. Este tubo está termostaticado a 120 °C, de forma a que a água não condense, interferindo desta forma com a formação da amálgama. Em seguida, é libertado da amálgama por aquecimento (750 a 850 °C) e quantificado por espectrofotometria de absorção atômica, a 253,65 nm. A concentração total de mercúrio é referida à terra seca a 105 °C, sendo o teor de humidade determinado por secagem, em estufa (105

°C), de cerca de 10 g de terra até peso constante.

Na textura (análise mecânica) determinaram-se os lotes de areia grossa, areia fina, limo e argila utilizando, respectivamente, o método de crivagem, o método de sedimentação e decantação e o método da pipeta para os dois últimos lotes. O carbono orgânico total foi determinado pelo método de Tinsley modificado (Gonçalves, 1985). O pH (H₂O) foi determinado potenciométricamente na suspensão da mistura solo:água na proporção 1:2,5 (m/v) (FAO, 1980). A capacidade de troca catiónica foi determinada somando as bases de troca e a acidez de troca obtidas pelo método de Mehlich (Mehlich, 1953).

O material de vidro usado nas análises foi previamente mergulhado em HCl a 2,5% durante um mínimo de 12 horas, sendo passado de seguida duas vezes por água desmineralizada. Também os crivos em polietileno de alta densidade foram mergulhados em HCl a 5 % durante 1 hora e lavados de seguida com água desmineralizada. Os crivos em nylon de 0,15 mm de abertura foram limpos com ar comprimido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de variância dos resultados analíticos (ANOVA tipo II) mostrou que o factor solo teve um efeito altamente significativo ($p \leq 0,001$) na variação dos resultados (Quadro 2). O conjunto dos solos escolhidos apresentou concentrações muito diferentes de mercúrio, variando do baixo ao médio/alto, confirmando ser adequado para este tipo de estudo.

O efeito médio da interacção solo \times moenda mostrou-se significativo ([6;52] $F=2,86$; $p \leq 0,05$), ou seja, o efeito médio da moenda sobre os valores de Hg dependeu das características do solo.

QUADRO 2 - Tabela resumida de análise de variância relativa à concentração total de mercúrio no conjunto dos sete solos utilizados no estudo - Valores de F calculados

| Origem da variação | g.l. | Hg |
|---------------------------------|------|--------------|
| n.º observações | 4 | 0,47 (NS) |
| solo | 6 | 375,40 (***) |
| moenda | 1 | 40,04 (***) |
| Interacção solo \times moenda | 6 | 2,86 (*) |

g.l. - graus de liberdade; NS - não significativo ($p > 0,05$); * - significativo ($p \leq 0,05$); *** - altamente significativo ($p \leq 0,001$).

Procedeu-se ao cálculo das diferenças mínimas significativas e aplicou-se o teste de Duncan ($p = 0,05$). Pode observar-se que, apesar de em termos globais se ter verificado que a moenda teve um efeito altamente significativo ($p \leq 0,001$) sobre a concentração total de mercúrio nos solos estudados (Quadro 2), a análise solo a solo revela que os valores de concentração encontrados são muito similares (Quadro 3).

O teor médio de mercúrio no solo é apontado como de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ por vários auto-

res citados por Frank & Tölgyessy (1993). Purves (1985) e Cottenie (1979) consideram que esse valor deva ser $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$. No

QUADRO 3 - Concentração total de mercúrio nos diferentes solos estudados, consoante o tipo de moenda (média de cinco repetições) (mg kg^{-1})

| Solo | Tratamento | |
|-------|------------------------|---------------------------|
| | Sem moenda fina (<2mm) | Com moenda fina (<0,15mm) |
| Ap | 0,015 g | 0,023 g |
| Sr+Vx | 0,06 f | 0,07 ef |
| Bp | 0,09 d | 0,12 c |
| Mng | 0,19 a | 0,20 a |
| Pc | 0,06 f | 0,07 ef |
| A | 0,06 ef | 0,08 e |
| Px | 0,17 b | 0,21 a |

Valores na coluna, seguidos da mesma letra não diferem significativamente ($p > 0,05$) entre si; Limite de Detecção = $0,05 \mu\text{g kg}^{-1}$.

âmbito do projecto FOREGS Geochemical Baseline Mapping Project, que envolveu, entre outras, a análise de amostras da camada superficial (0-25cm) de solos de toda a Europa, as 779 amostras de terra dessa camada apresentaram uma mediana de $0,022 \text{ mg kg}^{-1}$ e um percentil 90 de $0,071 \text{ mg kg}^{-1}$, com um máximo de $0,93 \text{ mg kg}^{-1}$ (Salminen *et al.*, 2005). Neste projecto a concentração total de mercúrio também foi feita directamente num analisador de mercúrio.

Foi nos solos Bp e Px, que têm valores relativamente mais elevados de mercúrio, que as amostras submetidas a moenda fina revelaram uma concentração significativamente ($p \leq 0,05$) mais elevada do elemento. Nos outros solos ensaiados a diferença observada não foi significativa ($p > 0,05$).

Procurou avaliar-se se a moenda fina da amostra levaria a um aumento da precisão dos resultados, ou seja, se o facto de se fazer a análise sem moer finamente a terra

QUADRO 4 - Efeito da moenda fina das amostras sobre a precisão dos resultados analíticos do mercúrio para os sete solos estudados

| Tratamento | Variância das cinco repetições de cada solo (mg·kg ⁻¹) | | | | | | |
|--|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Ap | Sr+Vx | Bp | Mng | Pc | A | Px |
| Sem moenda fina (<2mm) | 3,2E-7 | 8,8E-5 | 9,6E-4 | 2,5E-4 | 4,9E-6 | 5,2E-5 | 1,7E-4 |
| Com moenda fina (<0,15mm) | 2,3E-5 | 5,3E-5 | 3,9E-4 | 1,4E-4 | 1,5E-5 | 4,6E-4 | 3,5E-4 |
| Efeito da moenda fina sobre a precisão | - | • | - | • | • | • | • |

(•) não significativo ($p > 0,05$); (-) decréscimo significativo ($p \leq 0,05$) da precisão dos resultados com a moenda fina

conduziria a uma maior variância dos resultados. Para tal, efectuou-se o teste de homogeneidade das variâncias correspondentes a cada grau de moenda, para cada um dos sete solos.

Como se pode observar no Quadro 4, a moenda fina das amostras (<0,15 mm) não aumentou significativamente a precisão dos resultados ($p > 0,05$) e nos solos Ap e Bp diminuiu significativamente ($p \leq 0,05$) os mesmos.

Houba *et al.* (1993), no vasto estudo referido anteriormente, observaram que não havia uma influência sistemática do grau de moenda na precisão dos resultados analíticos. No caso dos metais pesados, extraídos por água régia, apenas em 9 das 66 determinações efectuadas (6 metais x 11 solos) a moenda influenciou significativamente ($p \leq 0,05$) a variância, aumentando-a em 2 dos casos e diminuindo-a nos restantes.

CONCLUSÕES

A influência do grau de moenda das amostras de terra na análise da concentração total de mercúrio pode considerar-se desprezável, no caso dos solos estudados e em termos do valor da concentração e de precisão dos resultados.

Os resultados obtidos sugerem que, nas condições experimentais utilizadas a moenda fina das amostras, pode ser dispensada na determinação da concentração do mercúrio total, a qual pode ser efectuada na fracção de terra fina (< 2 mm).

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi elaborado no âmbito do projecto Piddac 906/99 – Metais pesados Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) em solos agrícolas de Portugal.

As autoras agradecem aos técnicos do LQARS que efectuaram as colheitas das amostras de terra utilizadas neste estudo e procederam à sua caracterização físico-química e, em particular, à técnica analista Adozinda Curto pela realização das determinações analíticas de mercúrio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Dias, R.M.S., Simões, A.M. & Soveral-Dias, J.C. 2002. Efeito do grau de moenda na determinação dos teores 'totais' de metais pesados do solo. *Revista de Ciências Agrárias*, **25** (3/4): 150-156.
- FAO. 1980. *Soil and Plant Testing and Analysis*. United Nations Food and

- Agriculture Organization, Roma, FAO Soils Bulletin **38**.
- Frank, V. & Tölgyessy, J. 1993. The chemistry of soil. In Tölgyessy, J. (ed) *Chemistry and Biology of Water, Air and Soil. Environmental Aspects*, p.621-698. Elsevier, Amsterdão.
- Gonçalves, M.J.S. 1985. Determinação da matéria orgânica do solo. Estudo de um método expedito com oxidação por via húmida e doseamento colorimétrico. *Direcção Geral de Agricultura/Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva*, 12 p. Lisboa:
- Houba, V.J.G., Chardon, W.J. & Roelse, K. 1993. Influence of grinding of soil on apparent chemical composition. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **24**: 1591-1602.
- ISO 11466:1995(E). *Soil Quality – Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia*. International Organization for Standardization, Genebra.
- ISO 11464:1994. *Soil Quality - Pretreatment of Samples for Physico-Chemical Analyses*. International Organization for Standardization, Genebra.
- Mehlich, A. 1953. Rapid determination of cation and anion exchange properties and pH of soils. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, **36**: 445-457.
- Salminen, R. (Chief-editor), Batista, M.J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P.J., Olsson, S.Å., Ottesen, R.T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A. & Tarvainen, T. 2005. *Geochemical Atlas of Europe. Part 1. Background Information, Methodology and Maps*. Geological Survey of Finland (GTK) & Foregs, ISBN 951-690-913-2. <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/>