USO DE CROMATOGRAFIA DE CAMADA DELGADA EM SOLOS E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PARA AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE DO PRODUTO "LENG 3"

VALDEMAR L. TORNISIELO *
VIRGÍLIO F. NASCIMENTO FILHO **
GILBERTO R. FURLAN *
SILVANA M. SIMABUCO ***
JUSSARA B. REGITANO *
ANGELA A. NAVARRO **
MARIA A. COSTA *

"Leng 3" é um produto empregado na preservação de artefatos de madeira (postes e similares) constituído por uma solução aquosa de sulfato de cobre, ácido bórico, ácido sulfúrico e dicromato de sódio. Para avaliar a mobilidade deste produto, em solo, empregou-se o método de cromatografia de camada delgada de solos sobre placas de vidro e eluição com água destilada. Utilizaram-se três solos do Estado de São Paulo: Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Latossolo Roxo (LR). Após eluição e secagem, as placas foram divididas em 10 faixas de 1,0 cm e o solo raspado para análises posteriores. A determinação dos compostos de cromo e cobre foi feita por fluorescência de raios X, com dispersão de energia e excitação com fonte anelar de Pu-238 (3,61 GBq). Já o composto de boro foi determinado por método químico convencional. Os resultados obtidos mostraram que os compostos de cromo, cobre e boro foram móveis nos três solos estudados, sendo que o de cobre apresentou menor potencial de mobilidade. Por outro lado, o composto de boro apresentou mobilidade total nos três solos (relação de frente igual a 1). As relações de frente (Rf) obtidas para o composto de cromo foram iguais a 0,85; 0,95 e 0,95 e para o composto de cobre 0,85; 0,35 e 0,45, nos solos AQ, LR e LE, respectivamente. Concluiu-se que a mobilidade do Leng 3 depende das características físico-químicas do solo e de cada componente da solução, existindo potencial de lixiviação e deslocamento para as regiões vizinhas no caso do produto atingir o solo.

- * Seção de Ecologia, Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.
- ** Seção de Metodologia de Radioisótopos (CENA/USP), Departamento de Física e Meteorologia, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ/USP), Piracicaba, SP.
- *** Faculdade de Engenharia Civil (FEC), Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP.

1 INTRODUÇÃO

A poluição causada por agrotóxicos é um dos problemas mais preocupantes de contaminação ambiental. Os estudos de comportamento de agrotóxicos para prever o destino destes no ambiente são muito importantes, e dentre estes, o conhecimento do potencial de lixiviação, pois o solo e o lençol freático são os principais receptores de tudo que atinge o ambiente.

O conhecimento do potencial de lixiviação de produtos químicos em condições de laboratório, os quais normalmente atingem o solo direta ou indiretamente, é uma das informações essenciais para prever seu destino no ambiente.

A cromatografia de camada delgada de solo é um método analítico adequado para se obter estimativa do potencial de lixiviação destes produtos em solos (1). A técnica de fluorescência de raios X com dispersão de energia (ED-XRF) e excitação radioisotópica vem sendo bastante utilizada nas áreas industriais, prospecção de minérios, etc, por permitir de modo rápido e não destrutivo, a análise quali-quantitativa simultânea de elementos em amostras de interesse, tendo se mostrado bastante promissora para os estudos de agrotóxicos no solo (2).

O composto "Leng 3" é um produto empregado na preservação de artefatos de madeira (postes e similares), constituído por uma solução aquosa de sulfato de cobre, ácido bórico, ácido sulfúrico e dicromato de sódio, que por sua vez, também pode ter o solo e o lençol freático como seu receptor.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a mobilidade do produto "Leng 3", empregando-se a cromatografia de camada delgada (CCD) de solo e posterior análise em ED-XRF com excitação radioisotópica.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O método de estimativa da mobilidade baseia-se na capacidade de arraste de uma substância em camada de solo, eluído em água, de acordo com os princípios da técnica de cromatografia de camada delgada, sendo o solo a fase estacionária do sistema (3).

2.1 SOLOS

Foram utilizados três tipos de solos agrícolas do Estado de São Paulo, coletados na camada 0-15 cm, com limpeza prévia da cobertura vegetal. O solo Areia Quartzosa (AQ) foi amostrado no município de São

Pedro, rodovia São Pedro-Charqueada, km 4, em uso com pastagem natural e os solos Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Latossolo Roxo (LR) foram coletados no município de São Carlos, SP, fazenda Canchim (EMBRAPA), em uso com cultura de citrus.

Os solos foram secos a temperatura ambiente e passados por peneiras de 0,5 mm. Parte das amostras foram enviadas para análises físico-químicas no Departamento de Solos da ESALQ/USP, Piracicaba, e o restante utilizada no preparo das placas cromatográficas. Os resultados das análises físico-químicas dos solos utilizados estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO SOLOS AREIA QUARTZOSA (AQ), LATOSSOLO VERMELHO ESCURO (LE) E LATOSSOLO ROXO (LR)

Característica	AQ	LE	LR
% areia	96,0	6,0	33,0
% silte	2,0	11,0	13,0
% argila	2,0	83,0	54,0
% mat. orgânica	1,3	2,8	2,2
% C orgânico	0,7	1,6	1,3
pH (CaCl ₂)	3,9	3,5	4,8
CTC (meq/100g)	2,5	14,7	10,2
cap.max.campo (%)	18,4	40,2	49,6

CTC = Capacidade de troca catiônica.

2.2 PRODUTO QUÍMICO

Nome comercial: "Leng 3" Composição química: Na₂Cr₂O₇, CuSO₄.5H₂O, H₃BO₃ e H₂SO₄, em meio aquoso.

2.3 EXECUÇÃO

Para a construção das placas de solo utilizou-se o método descrito por HELLING et al. (4). Para isto, placas de vidro de 9 cm de largura por 15 cm de comprimento receberam pasta semiflúida de cada solo, espalhada em camada homogênea de 1,4 mm. Após secas ao ar, uma linha foi traçada a 12 cm da base, servindo como limite de eluição.

Foram aplicados 780 µL da solução "Leng 3" a 2 cm da base de cada placa com auxílio de uma micro-seringa. O experimento foi realizado com três repetições, para cada tipo de solo. As cromatoplasmas foram

eluídas com água deionizada em cubas de vidro em até 10 cm do ponto de aplicação e em seguida secas ao ar.

As cromatoplasas posteriormente foram divididas em faixas de 1,0 cm e raspadas. O solo de cada faixa (260 mg) foi homogenizado com 605 mg de ácido bórico em moinho de bolas, e depois prensadas a 244 MPa, na forma de pastilha de 2,5 cm de diâmetro.

A determinação da mobilidade do "Leng 3" foi feita indiretamente através das concentrações dos elementos Cr e Cu em cada camada. Para isto foi utilizada a fluorescência de raios X com dispersão de energia (5), com excitação por fonte radioativa anelar de Pu-238 (3,61 GBq) e detecção dos raios X característicos com detector semicondutor de Si (Li), acoplado a um analisador multicanal. Foram obtidos por $3 \cdot 10^3$ segundos os espectros de pulsos (Figura 1) para cada face da amostra, que em seguida foram interpretados com o auxílio do programa AXIL (6).

FIGURA 1 - ESPECTRO DE PULSOS DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS DAS CAMADAS 1 E 9 DO SOLO AREIA QUARTZOSA

Os valores de intensidades dos raios X característicos obtidos para os elementos Cr e Cu do produto "Leng 3" foram transformados em porcentagens relativas a intensidade inicial. A distância percorrida pelos elementos Cr e Cu corresponde a camada do solo na qual os valores das somatórias de intensidade atingiram 97%, em relação ao aplicado para cada composto analisado (Tabela 2). Com base nestes resultados calculou-se as relações de frente (Rf), pela razão entre a distância percorrida pelos elementos e a distância percorrida pela frente de molhamento (10 cm). As análises de boro foram realizadas pelo método químico convencional (7) e o mesmo procedimento interpretativo foi dado para o cálculo das Relação de frentes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As porcentagens das intensidades relativas obtidas para o cromo e cobre, e nas análises químicas do boro estão apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2 - VALORES EM PORCENTAGENS DAS INTENSIDADES RELATIVAS OBTIDAS NA ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PARA OS ELEMENTOS CROMO E COBRE E ANÁLISE QUÍMICA DO BORO, DAS CAMADAS DOS SOLOS AQ, LE e LR (MÉDIA DE TRÊS REPETIÇÕES)

camada	solo AQ			solo LE			solo LR		
	Cr	Cu	B	Cr	Cu	B	Cr	Cu	B
1	18,06	21,08	0,48	9,67	35,23	0,73	8,55	35,15	1,03
2	47,69	43,92	0,48	5,16	28,38	0,74	5,54	28,08	0,73
3	14,42	13,98	0,95	3,29	24,28	1,33	4,36	20,69	1,12
4	3,90	5,05	6,72	4,67	* 9,27	7,92	5,89	11,75	8,60
5	1,24	3,66	7,08	4,71	1,07	9,43	9,13	* 2,70	9,80
6	2,77	3,61	7,44	5,84	0,52	10,95	14,48	0,70	12,99
7	2,71	2,45	9,97	8,52	0,18	13,98	15,83	0	17,39
8	2,10	2,55	12,13	14,88	0	18,55	15,16	0,27	23,43
9	* 4,39	* 2,73	18,98	28,23	0,42	21,58	14,86	0,10	12,44
10	2,71	0,98	* 35,57	* 15,02	0,63	* 14,50	* 6,19	0,56	* 11,89

* Valor considerado como frente máxima de deslocamento.

Pode-se notar que os compostos de cromo, cobre e boro, principais constituintes do produto "Leng 3" foram separados após a eluição e apresentaram mobilidade diferenciada. Esta separação está relacionada com a solubilidade de cada composto em água (meio de eluição) e com as características físico-químicas dos solos. Os compostos de cromo e cobre apresentam comportamento semelhante entre si nos solos LE e LR, indicando que estes mesmo apresentando características físico-químicas diferentes, alteraram muito pouco o deslocamento destes compostos. Tal

fato possivelmente está relacionado com as cargas dos solos e dos compostos que, sendo positivas provocam o deslocamento destes últimos por repulsão. Por outro lado, o boro apresentou comportamento igual nos três tipos de solo, indicando total independência das características físico-químicas dos solos para a mobilidade deste produto.

Na Tabela 3 encontram-se os valores de Rf e a classificação quanto à mobilidade do produto, podendo se observar que o "Leng 3" apresentou mobilidade nos três tipos de solos.

TABELA 3 - VALORES DE Rf E CLASSIFICAÇÃO QUANTO À MOBILIDADE EM SOLOS DOS COMPOSTOS DE CROMO, COBRE E BORO DO PRODUTO "LENG 3" (MÉDIA DE TRÊS REPETIÇÕES)

Solos	Elemento	*Rf	Mobilidade	Classe
AQ	Cr	0,85	elevada	4
	Cu	0,85	elevada	4
	B	1,00	total	5
LE	Cr	0,95	total	5
	Cu	0,35	intermediária	3
	B	1,00	total	5
LR	Cr	0,95	total	5
	Cu	0,45	intermediária	3
	B	1,00	total	5

*Rf - Relação de frentes.

4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos concluiu-se que, a mobilidade do "Leng 3" nos solos AQ, LE e LR depende das características físico-químicas destes solos e de cada componente da solução. A mobilidade dos três principais componentes deste produto variou de intermediária para total nos três solos, existindo potencial de lixiviação e deslocamento para as regiões circunvizinhas deste produto se o mesmo atingir o solo.

Abstract

"Leng 3" is a product used for wood preservation and its formulation contains water solution of cooper sulfate, boric acid, sulfuric acid and sodium dichromate. The "Leng 3" mobility in soil was evaluated using TLC coated with soil film and eluted with distilled water. Three different soils of São Paulo State, Brazil, a Sandy Soil (AQ), a Dark Red Latossol (LE) and a Latossol "Roxo" (LR) were evaluated. The products were applied on TLC-soil plates then eluted, dried at room temperature, divided in 10 parts of 1.0 cm wide from the application point to the top, scratching the soil out to future analyses. The determination of chrome and copper were done by energy dispersive X-ray fluorescence technique (ED-XRF) with ²³⁸Pu-radiosotopic excitation (3.61 GBq). Boron was evaluated by conventional chemical method (hot water extraction) of analysis. The results shown that the three elements: chrome, copper and boron were mobile in all soils. Copper had the least mobility in the three soils. Boron and chrome showed a high mobility in all soils. The chrome front referential (Rf) in the soil AQ, LE and LR were 0.85, 0.95, 0.95, respectively, and the values for copper were 0.85, 0.35, and 0.45. The element boron had Rf of 1.0 for all soils. It is concluded that the mobility of the "Leng 3" depends on the physical-chemistry characteristics of the soil and upon each component of the solution, existing leaching potential and displacement for the neighboring areas in the case the product reaches the soil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HELLING, C. Pesticides mobility in soils. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.**, v. 35, p. 732-747, 1971.
- 2 TORNISIELO, V. L., NASCIMENTO FILHO, V. F., FURLAN, G. R., SIMABUCO, S. M., COSTA, M. A. Aplicação da fluorescência de raios X com dispersão de energia no estudo da mobilidade de agrotóxicos em solos. In: CGEN, 5., Rio de Janeiro, 1994. **Anais...** Rio de Janeiro, 1994. p. 823-826.
- 3 IBAMA. **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. Brasília, 1988. 341 p.
- 4 HELLING, C. S., TURNER, B. C. Pesticide mobility: determination by soil thin-layer chromatography. **Science**, v. 162, p. 562-563, 1968.
- 5 SIMABUCO, S. M., NASCIMENTO F., V. F. Empleo de la fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (ED-XRF) en el estudio de la dinamica da la vinaza en el suelo. In: SEMINARIO REGIONAL SOBRE APLICACIONES AMBIENTALES DE LOS ISOTOPOS Y LAS RADIACIONES PARA PAISES DE AMERICA LATINA Y EL CARIBE. **Anais...** Santiago, Chile, 1993. 22 p. (no prelo).

- 6 VAN ESPEN, P., NULLENS, H., ADAMS, F. A computer analysis of X-ray fluorescence spectra. **Nuclear Instruments & Methods**, Amsterdam, v. 142, p. 243-250, 1970.
- 7 BERGUER, K. C., TRUOG, E. Boron determination in soil and plant using the quinalirazin reaction. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 11, p. 540-545, 1939.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP (Proc. n° 95/0018-7) e ao CNPq (Proc. n° 521100/95-0) pelos auxílios concedidos.