

Extração sequencial de metais em sedimentos do Rio Bento Gomes-Poconé/MT⁽¹⁾

Josias do Espírito Santo Coringa⁽²⁾; Leonardo Pezza⁽³⁾; Elaine de Arruda Oliveira Coringa⁽⁴⁾; Oscarlina Lucia dos Santos Weber⁽⁵⁾; Diogo Sousa⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação do IFMT (PROPES/IFMT)

⁽²⁾ Estudante de doutorado, IQUNESP (Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Castilho-Campus Araraquara-São Paulo/SP. josiascoringa@terra.com.br

⁽³⁾ Professor; IQUNESP (Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Castilho - Campus Araraquara-São Paulo/SP. pezza@iq.unesp.br;

⁽⁴⁾ Professora; Instituto Federal de Mato Grosso (IFMT) campus Cuiabá Bela vista.

⁽⁵⁾ Professora; Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT); Cuiabá/MT. oscsanwb@cpd.ufmt.br.

⁽⁶⁾ Estudante de Graduação em Química e bolsista; Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT).

RESUMO: Uma das ferramentas para se avaliar o comportamento dos elementos-traço no solo/sedimento é a utilização da técnica de extração sequencial, onde os elementos podem ser seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados. O objetivo deste trabalho é obter o perfil de distribuição geoquímica dos metais em sedimentos do Rio Bento Gomes, por meio da técnica de extração sequencial utilizando o método BCR. O Al e o Fe concentram-se nos óxihidróxidos de Fe e Mn (fração redutível ou F2) e nos silicatos (fração residual ou F4), o que pode estar relacionado à constituição geológica da região. O Zn tende a concentrar-se na matéria orgânica (fração oxidável ou F3). O Mn concentra-se na fração trocável (F1) em todas as amostras, em função da sua mobilidade química.

Termos de indexação: fracionamento, metais, geoquímica.

INTRODUÇÃO

Os sedimentos são sólidos suspensos ou depositados que atuam como o principal componente de uma matriz, que foi ou é susceptível ao transporte pelas águas (Smith, 1999).

Esses reservatórios possuem a capacidade de estocar e imobilizar elementos tóxicos, e por isso podem ser considerados como “armadilhas geoquímicas”, pois os efeitos diretos da poluição podem não se manifestar imediatamente.

Vários fatores ambientais podem influenciar na capacidade de estocagem dos sedimentos ou na biodisponibilidade dos elementos estocados, gerando uma mobilização dos elementos químicos no ambiente, principalmente durante os períodos de inundação (Förstner, 2003). A incorporação dos íons metálicos e os metalóides aos sedimentos de fundo, nos ambientes aquáticos, pode estar

distribuída entre as fases solúveis em água, coloidal, material em suspensão (Filgueiras et al., 2004).

Portanto, a forma que um elemento metálico é encontrado no ambiente é determinante quanto ao efeito que irá exercer sobre a comunidade. Daí a importância de determinar não somente seu teor total, mas sim sua concentração nas frações geoquímicas do solo ou sedimento.

Uma das ferramentas para se avaliar o comportamento dos elementos-traço no solo/sedimento é a utilização da técnica de extração seqüencial, onde os elementos podem ser seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados (Tessier et al., 1979). Essa extração é conhecida como fracionamento químico segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), e se baseia no uso racional de uma série de reagentes mais ou menos seletivos escolhidos para solubilizar sucessivamente as diferentes frações químicas e mineralógicas do solo/sedimento, responsáveis por reterem a maior parte dos elementos metálicos no ambiente (Gleyzes et al., 2002).

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho é obter o perfil de distribuição geoquímica dos metais em sedimentos do Rio Bento Gomes (Poconé-MT), por meio da técnica de extração sequencial.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo:

A área de estudo localiza-se no município de Poconé, situado na Baixada Cuiabana, área rebaixada limitada a oeste, noroeste e norte pela Província Serrana, a leste pelo Planalto dos Guimarães e a sul pelo Pantanal Mato-grossense.

O Rio Bento Gomes faz parte da Planície Pantaneira do Mato Grosso, e localiza-se em uma região de garimpo do ouro.

Amostragem e preparo das amostras

As amostras foram coletadas em áreas de remanso, onde a menor energia do sistema fluvial favorece o depósito de material mais fino e, portanto, de maior interesse para avaliação ambiental do comportamento dos elementos químicos. Foram selecionados 08 pontos de amostragem ao longo do curso do Rio Bento Gomes, onde foram coletadas amostras de sedimentos de fundo (2m de profundidade) por meio de draga tipo Van-Veen. As amostras foram secas em capela de exaustão forçada a 45°C, peneiradas em malha de nylon para obter a fração <0,053 mm (argila+silte). Em cada ponto foram coletadas três amostras para o cálculo da média e desvio padrão das replicatas

Análise de extração sequencial:

A distribuição dos metais Al, Fe, Mn e Zn nas frações geoquímicas do sedimento foi avaliada pelo método de extração seqüencial em 4 etapas, estabelecida pelo "Standard, Measurements and Testing Program – BCR701" (Ure & Davidson, 2002; Rauret et al., 2001) (Figura 1).

As extrações foram realizadas em triplicata, usando-se alíquotas de 1.000,0 ($\pm 0,2$) mg de sedimento seco. As leituras dos metais nos extratos obtidos foram realizadas por ICP em Espectrômetro ICP-OES ICAP 6000 Series Thermo Scientific.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Distribuição dos metais nas frações:

A distribuição geoquímica dos teores de metais nas diferentes fases do sedimento é muito importante para indicar sua mobilidade no ambiente. Os resultados obtidos para os elementos metálicos quantificados nas amostras de sedimento estão relacionados na **tabela 1**.

Os metais podem ser acumulados nos sedimentos, e mudanças nas condições ambientais podem afetar sua biodisponibilidade. Uma vez sedimentados esses metais podem ser novamente disponibilizados para a coluna d'água, graças a reações de oxi-redução, ou a processos de re-suspensão de origem física (correnteza), biológica (atividade dos organismos que vivem nos sedimentos) e humana (dragagem e navegação).

Quantitativamente, os sedimentos do Rio Bento Gomes concentram os elementos analisados na ordem: Al >> Fe > Mn > Zn. Não foram encontradas concentrações acima do limite de detecção do instrumento para outros metais.

Quanto à distribuição dos metais nas frações, o método de fracionamento utilizado (BCR) separa as seguintes frações geoquímicas:

F1 – fração fracamente ligada à fase sólida do solo/sedimento, considerada biodisponível;

F2 – fração redutível, ligada aos óxihidróxidos de Fe e Mn;

F3 – fração oxidável, ligada à matéria orgânica;

F4 – fração residual, ligada aos silicatos.

A distribuição do Al e do Fe segue um padrão semelhante, com maiores concentrações nas frações F2 (amostras P1 a P5) e F4 (amostras P6 a P8).

Isso demonstra que a maior parte desses metais concentra-se nos óxihidróxidos de Fe e Mn (F2) e nos silicatos (F4), o que pode estar relacionado à constituição geológica da região, onde predominam sedimentos ricos em óxidos de ferro e alumínio, tendo em vista que a região de amostragem não recebe efluentes industriais que poderiam elevar a concentração natural destes metais. Os óxidos de Fe e Mn exercem importante papel no comportamento dos metais pesados, juntamente com minerais de argila e matéria orgânica, pois se comportam como um sumidouro de elementos traço em solos.

Já os elementos presentes na fração residual (F4) são aqueles ligados aos silicatos, óxidos de Fe bem cristalizados e outros minerais mais resistentes, os quais não foram solubilizados nas extrações anteriores.

O Zn é encontrado em maior concentração na fração F3 (amostras P1 a P5) e na F1 (amostra P7), apresentando tendência a concentrar-se na matéria orgânica. No ambiente aquático, o zinco prende-se, predominantemente, ao material suspenso antes de ser acumulado ao sedimento; no entanto, a ressolubilização em fase aquosa é possível, sob certas condições físico-químicas, como na presença de ânions solúveis, na ausência de matéria orgânica, minerais de argila e hidróxidos de ferro e manganês, baixo pH e salinidade aumentada (Alloway, 1995).

O Mn concentra-se na fração trocável (F1) em todas as amostras, em função da sua mobilidade química. Esse elemento apresenta comportamento ambiental singular, por distribuir-se principalmente nas formas trocável, ligado aos carbonatos e aos óxidos de Fe-Mn de baixa cristalinidade.

Mobilidade dos elementos no ambiente:

O fator de mobilidade individual (f_{m_i}) para cada amostra foi calculado a partir da soma das concentrações de cada elemento extraído nas três primeiras fases do processo de extração sequencial (F1, F2 e F3), dividido pela concentração deste

elemento na fração residual (F4) e o fator de mobilidade global (f_{m_g}) foi obtido a partir da soma dos valores da mobilidade individual (adaptado de Fernandes, 1997). Este fator pode ser interpretado como fator de contaminação, para avaliar o impacto ambiental causado pelos metais.

Os fatores de mobilidade global calculados (**tabela 2**) para os sedimentos do Rio Bento Gomes mostra que há um enriquecimento de metais nas frações mais disponíveis notadamente na amostra P1, coletada no leito do rio totalmente seco, onde o sedimento apresentava manchas avermelhadas características de concreções de ferro. Isso demonstra a afinidade dos óxidos de Fe, provavelmente de maior reatividade em função das condições sazonais de encharcamento do sedimento, na disponibilidade de metais pesados nesse ambiente. Outros pontos que apresentaram fator de mobilidade global significativos foram o P3 e P5.

Tabela 2 - Fator de mobilidade individual (f_{m_i}) e fator de mobilidade global (f_{m_g}) para os metais nos pontos amostrados.

| amostra | F_{m_i} | | | | F_{m_g} |
|--------------|------------|-------------|------------|------------|-------------|
| | Al | Fe | Zn | Mn | |
| P1 | 18,9 | 268,6 | 0 | 13,0 | 300,5 |
| P2 | 2,0 | 1,9 | 1 | 4,8 | 9,7 |
| P3 | 10,1 | 1,8 | 1 | 12,5 | 25,4 |
| P4 | 8,3 | 1,3 | 2 | 5,9 | 17,5 |
| P5 | 3,0 | 1,8 | 1,5 | 14,2 | 20,4 |
| P6 | 0,4 | 0,2 | 0 | 12,8 | 13,4 |
| P7 | 0,7 | 0,9 | 0 | 3,8 | 5,4 |
| P8 | 0,3 | 0,1 | 0 | 9,0 | 9,4 |
| média | 5,5 | 34,6 | 0,7 | 9,5 | 50,2 |

O maior fator de mobilidade individual calculado para os oito pontos estudados foi para o Fe, seguido do Mn, o que corrobora a afirmação de que os componentes minerais que contém Fe e Mn são importantes indicadores ambientais no solo, pois adsorvem elementos traço do ambiente, inicialmente na forma trocável, que com o passar do tempo são transformados para formas menos móveis, especificamente adsorvidas (Rao et al., 2008).

CONCLUSÕES

- Os sedimentos do Rio Bento Gomes concentram os elementos analisados na ordem: Al >> Fe > Mn > Zn.

- O Al e o Fe concentram-se nas frações ligadas aos óxidos de Fe e Mn (F2) e aos silicatos (F4).

- O Zn apresenta tendência a concentrar-se na matéria orgânica e na fração trocável.

- O Mn encontra-se disponível na fração trocável de todas as amostras, em função da sua mobilidade química.

- Devido ao maior fator de mobilidade individual dos metais analisados, observa-se um enriquecimento de metais nas frações mais disponíveis, especialmente no ponto P1, coletado no leito do rio totalmente seco, demonstra a afinidade dos metais aos óxidos de Fe e Mn.

REFERÊNCIAS

- SMITH, K. S & HUCK, H. L. O. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, Plumlee, G. S.; Logsdon, M.J., eds.; Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, 1999.
- FÖRSTNER U. Geochemical techniques on contaminated sediments - river basin view. Part I: Integrated water quality management: river basin approach. *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, 10(1):58-62, 2003.
- FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I. & BENDICHO, C.; *Science Total Environment*, 330:115-123, 2004.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C. & BISSON, M.; *Analytical Chemistry*, 51:844-853, 1979.
- GLEYZES, C.; TELLIER, S. & ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. *Trends Anal. Chem.*, 21:451-467, 2002.
- URE, A. M. & DAVIDSON, C. M.; *Chemical Speciation in the Environment*, 2ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 2002.
- RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; LÜCK, D.; YLI-HALLA, M.; MUNTAU, H. & QUEVAUVILLER, P.; The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following sequential extraction procedure - BCR 701, BCR information reference material, Brussels, Belgium, 2001.
- ALLOWAY, B.J. *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic and Professional, London. (Ed), 1995.
- FERNANDES, H. M.; *Environment Pollution*, 97:317-325, 1997.
- RAO, C., A. SAHUQUILLO, et al. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. *Water, Air, & Soil Pollution*, v.189, n.1, p.291-333. 2008.

Tabela 1 - Distribuição dos metais nas frações geoquímicas dos sedimentos de fundo do Rio Bento Gomes.

| Amostras | Frações | Al | Fe | Zn | Mn |
|----------|---------|---------------------|-------|-----|------|
| | | mg kg ⁻¹ | | | |
| P1- | F1 | 3.035,5 | 5,3 | 0,0 | 8,0 |
| | F2 | 11.392,8 | 200,2 | 0,0 | 3,9 |
| | F3 | 8.033,3 | 63,1 | 0,1 | 1,1 |
| | F4 | 1.187,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| P2- | F1 | 1.831,3 | 16,8 | 0,0 | 6,5 |
| | F2 | 4.075,3 | 57,5 | 0,0 | 4,7 |
| | F3 | 3.914,3 | 16,7 | 0,1 | 2,7 |
| | F4 | 4.951,8 | 48,2 | 0,1 | 2,9 |
| P3- | F1 | 1.900,4 | 9,0 | 0,0 | 8,5 |
| | F2 | 5.335,1 | 78,1 | 0,0 | 3,4 |
| | F3 | 2.966,0 | 24,6 | 0,2 | 0,6 |
| | F4 | 1.010,7 | 63,4 | 0,2 | 0,0 |
| P4- | F1 | 1.558,3 | 6,7 | 0,0 | 5,3 |
| | F2 | 2.176,4 | 50,7 | 0,0 | 0,6 |
| | F3 | 1.624,4 | 6,8 | 0,2 | 0,0 |
| | F4 | 647,3 | 48,1 | 0,1 | 0,0 |
| P5- | F1 | 2.620,5 | 6,0 | 0,0 | 13,7 |
| | F2 | 9.014,3 | 93,1 | 0,0 | 3,4 |
| | F3 | 9.594,0 | 36,0 | 0,3 | 1,3 |
| | F4 | 7.086,0 | 75,9 | 0,2 | 1,3 |
| P6- | F1 | 933,6 | 6,5 | 0,0 | 4,7 |
| | F2 | 6.235,5 | 0,0 | 0,0 | 0,4 |
| | F3 | 25.934,3 | 7,4 | 0,0 | 0,0 |
| | F4 | 74.222,5 | 82,2 | 0,0 | 0,4 |
| P7- | F1 | 908,9 | 6,3 | 0,3 | 6,5 |
| | F2 | 10.617,0 | 48,0 | 0,0 | 1,1 |
| | F3 | 28.883,0 | 13,1 | 0,0 | 0,3 |
| | F4 | 59.871,1 | 72,0 | 0,0 | 2,1 |
| P8- | F1 | 946,7 | 8,7 | 0,0 | 8,0 |
| | F2 | 4.875,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 |
| | F3 | 9.745,3 | 3,7 | 0,0 | 0,0 |
| | F4 | 57.010,7 | 129,8 | 0,0 | 0,9 |