



Extração sequencial de metais em sedimentos por diferentes metodologias (Tessier e BCR)⁽¹⁾

Josias do Espírito Santo Coringa⁽²⁾; Leonardo Pezza⁽³⁾; Elaine de Arruda Oliveira Coringa⁽⁴⁾; Oscarlina Lúcia dos Santos Weber⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do programa de Doutorado da CAPES.

⁽²⁾ Professor; Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso; Cuiabá, MT; josias.coringa@ifmt.edu.br;

⁽³⁾ Professor, Instituto de Química- UNESP Araraquara; ⁽⁴⁾ Professora; Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso; ⁽⁵⁾ Professora, Universidade Federal de Mato Grosso.

RESUMO: O sedimento é um dos compartimentos mais importantes dos ecossistemas aquáticos e pode ser utilizado na avaliação do nível de contaminação desses ambientes. Este trabalho teve por objetivo estudar o fracionamento químico de alguns elementos traços em sedimentos do Rio Bento Gomes, no Pantanal de Poconé, Mato Grosso, através de dois esquemas de extração sequencial. As amostragens de sedimentos foram realizadas na época da seca (agosto/2012) e de cheia no Pantanal (abril/2013), e foram demarcados dois pontos de coleta de sedimento. As amostras foram extraídas quanto aos teores de metais pelo método BCR (Ure, 1993) e Tessier et al. (1979). Por ambos os procedimentos de extração verificou-se que todos os metais concentram-se nas frações potencialmente mobilizáveis no meio aquático (F1+ F2+F3), especialmente associados aos óxidos de ferro e à matéria orgânica do sedimento. A ordem de ocorrência dos elementos analisados para ambos os protocolos é: Al > Fe > Mn > Zn > Cu > Ni.

Termos de indexação: mobilidade, metal pesado, biodisponibilidade.

INTRODUÇÃO

Os sedimentos são considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido não só a sua capacidade em acumular elementos-traço, mas, também, por serem reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação, já que tal compartimento ambiental pode liberar espécies contaminantes (Poletto, 2008).

Tais espécies são geralmente liberadas do leito do sedimento devido a alterações nas condições ambientais e físico-químicas (pH, potencial redox e ação microbiana, entre outras), podendo contaminar a água e outros sistemas ambientais, afetando a qualidade da água, levando à bioacumulação e transferência na cadeia trófica (Loureiro et al., 2012).

Em sedimentos, os metais podem existir em diferentes formas: solúvel, trocável, ligado a matéria orgânica, ligado a óxidos/hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, carbonatos, fosfatos, sulfatos

(ou outros minerais secundários), ou ligado a silicatos (Devesa-rey et al., 2010).

Dessa forma, a dinâmica entre as diferentes frações geoquímicas é o alicerce fundamental para o entendimento da biodisponibilidade e facilidade de liberação ao meio ambiente dos diferentes metais, contribuindo para a avaliação ambiental.

Para avaliar o papel do sedimento na retenção ou disponibilização de metais para o meio aquoso, são adotados procedimentos de extrações seletivas usando reagentes específicos, a fim de melhor compreender os potenciais de disponibilidade desses elementos.

A extração sequencial, conhecida como fracionamento químico de acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), se baseia no uso racional de uma série de reagentes seletivos escolhidos para solubilizar sucessivamente as diferentes frações químicas e mineralógicas do solo/sedimento, simulando as alterações nas condições ambientais do sedimento naquele corpo hídrico (Hass & Fine, 2010). Por isso, este trabalho teve por objetivo estudar o fracionamento químico de alguns elementos traços em sedimentos do Rio Bento Gomes, no Pantanal de Poconé, Mato Grosso, através de dois esquemas de extração sequencial amplamente utilizados em estudos geoquímicos: os protocolos BCR e Tessier.

MATERIAL E MÉTODOS

O ponto de partida para a amostragem foi nas dependências do Instituto Federal de Mato Grosso, no Núcleo de Estudos Avançados do Pantanal (NAPAN), a aproximadamente 10 Km do centro de Poconé, onde o rio Bento Gomes passa ao fundo.

Foram demarcados dois pontos de coleta de sedimento, localizadas desde o cruzamento do Rio Bento Gomes com a Estrada Parque Poconé-Porto Cercado (MT-370) e outro nas proximidades da fazenda Macaco. A escolha dos pontos de amostragem foi feita por meio de uma caracterização preliminar dos níveis de concentração de metais nos sedimentos recentemente depositados, uma vez que não há informações prévias sobre a qualidade dos sedimentos no rio (**Figura 1**).

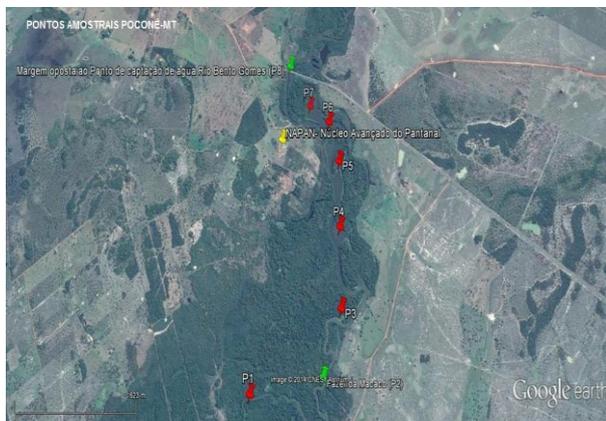


Figura 1 - Localização dos pontos de coleta ao longo do Rio Bento Gomes.

As coletas foram realizadas nos períodos seco (agosto/2012) e chuvoso (abril/2013). Foram coletados aproximadamente 2 kg de sedimento a 2 metros de profundidade do leito do rio, em locais de baixa energia fluvial e utilizado o amostrador Van-Veen. As amostras foram acondicionadas em caixa térmica com gelo e encaminhadas ao laboratório e mantidas em geladeira (4°C) até o momento da análise.

A metodologia adotada para a extração sequencial BCR701 foi desenvolvida originalmente pelo "European Community Bureau of Reference" em 1992 (URE et al., 1993), já o método TESSIER, foi realizado segundo protocolo Tessier (TESSIER et al., 1979). Os dois protocolos estão descritos nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Protocolo analítico de extração sequencial BCR (Ure, 1993) para 0,5000g de sedimento seco, em triplicata.

Fração	Fase extraível	Reagentes	T°C	Tempo de extração
Fração 1 (troçável)	Cátions troçáveis e carbonatos	0,11 mol L ⁻¹ de ácido acético	22 ± 5	16 h
Fração 2 (redutível)	Óxidos e hidróxidos de Fe e Mn	0,5 mol L ⁻¹ de Cloridrato de Hidroxilamina	22 ± 5	16 h
Fração 3 (oxidável)	Matéria orgânica e sulfetos	8,8 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂	22 ± 5 85 ± 2	1 h 1 h
Fração 4 (residual)	Minerais silicatados	Água Régia HCl/HNO ₃ (3:1)	22 ± 5 85 ± 2	2h

Tabela 2. Protocolo analítico de extração sequencial Tessier (Tessier et al., 1979), para 1,000g de sedimento seco, em triplicata.

Fração	Fase extraível	Reagentes	T °C	Tempo de extração
Fração 1 (troçável)	Cátions troçáveis	Mg(NO ₃) ₂ 1M, pH 7	22 ± 5	agitação contínua durante 1h
Fração 2 (carbonácea)	Carbonatos	NaOAc 1 M, pH 5	22 ± 5	agitação durante 5 h
Fração 3 (redutível)	Óxidos de Fe e Mn	NH ₂ OH.HCl 0,04 M em ácido acético 25%(v/v)	96° C	6 h
Fração 4 (oxidável)	Matéria orgânica	EDTA 0,05 M, pH 7,3	22 ± 5	2 h
Fração 5 (residual)	Minerais silicatados	HNO ₃ HF a 40% e HClO ₄	96° C	2 h

A quantificação dos metais extraídos foi determinada a partir das leituras em Espectrômetro de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), marca Thermo Scientific modelo ICAP 6000 Series, do Laboratório de Controle Analítico de Combustível (CEANC) na Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT).

Análise estatística

Para fins de validação do método, foram analisados os materiais de referência certificados NIST 8704 (Buffalo River Sediment) e BCR701 (Community Bureau Reference n° 0318), com concentrações certificadas para metais.

Os resultados foram submetidos à estatística descritiva, com cálculo de parâmetros de precisão (média, desvio padrão) e ensaios de recuperação para avaliação da exatidão do método. Os resultados foram analisados utilizando o programa estatístico Action (Estatcamp) integrado ao programa Excel 2010 (Microsoft).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A distribuição porcentual dos metais extraídos em cada fração está ilustrada nas Figuras 2 e 3, para ambos os períodos de amostragem e procedimentos de extração sequencial BCR e TESSIER.

Os sedimentos do Rio Bento Gomes concentram os elementos analisados para ambos os protocolos na ordem: Al > Fe > Mn > Zn > Cu > Ni, considerando o somatório das frações. Verifica-se que todos os metais encontram-se presentes em concentrações expressivas em frações potencialmente mobilizáveis (F1+F2+F3).



O Cr se encontra, em sua maioria, adsorvido à fração redutível (F2) e oxidável (F3), ou seja, associado aos óxidos de Fe e Mn e à matéria orgânica do sedimento, ambos os períodos e pontos amostrados, a exemplo do Al.

O Fe foi encontrado, principalmente nas frações redutível (F2) e residual (F4), indicando associação com a mineralogia do sedimento na forma de óxidos. Predominantemente o Cu se concentrou nas frações residuais (F4) em ambos os pontos. A fração residual corresponde à porção dos metais que permanece oclusa, como constituinte das estruturas cristalinas de minerais não silicatados, estáveis e resistentes ao intemperismo. Essa fração é considerada indisponível, não apresentando potencial de liberação para o meio aquático. Embora a fração residual não tenha importância ambiental direta por se tratar de contribuições litogênicas do metal no meio, baixos valores verificados para essa fração podem indicar influência de fontes poluidoras alóctones que se acumulam nos sedimentos de fundo (Bevilacqua et al., 2009).

Observam-se também teores expressivos de Mn, Zn e Ni na fração disponível dos sedimentos (F1), que representa a fração de maior interesse ambiental por estar prontamente (bio)disponível no meio aquático por alterações de pH e Eh. Quantidades significativas de metais nas frações consideradas potencialmente (bio)disponíveis indica possível contribuição das atividades antropogênicas desenvolvidas na região para a liberação dos elementos para o meio aquático. Somente o Mn teve maior teor extraível em todos os pontos e períodos na fração trocável (F1), devido à sua maior mobilidade química no meio. Depois do manganês, o níquel e o zinco são os mais móveis no sedimento durante o período chuvoso, nos dois métodos de extração, enquanto que no período seco, o cobre também figura entre os metais mais móveis (**Figura 3**).

A extração dos metais dos materiais de referência NIST 8704 (Buffalo River Sediment) e BCR701 teve altas taxas de recuperação para todos os elementos, superiores a 80%.

CONCLUSÕES

Todos os metais encontram-se presentes em concentrações expressivas em frações potencialmente mobilizáveis (F1+ F2+F3), em ambos protocolos de extração sequencial, especialmente associados aos óxidos de ferro e à matéria orgânica do sedimento.

Os sedimentos do Rio Bento Gomes mostram um enriquecimento dos metais nas frações mais disponíveis, notadamente no ponto P8; os metais

mais móveis no meio e, conseqüentemente, mais biodisponíveis, são o manganês, zinco, níquel, cromo, enquanto que os menos móveis são o Cu, Fe e Al.

REFERÊNCIAS

BEVILACQUA, J. E.; SILVA, I. S. da; LICHTIG, J.; MASSINI, J. C. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do rio Tietê, SP. *Química Nova*, 32: 26-33, 2009.

DEVESA-REY, R.; DÍAZ-FIERROS, F.; BARRAL, M. T. Trace metals in river bed sediments: an assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis. *Journal of Environmental Management*, 9:2471-2477, 2010.

HASS, A. & FINE, P. Sequential selective extraction procedures for the study of heavy metals in soils, sediments, and waste materials - a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40: 365-399, 2010.

LOUREIRO, D.; FERNANDEZ, M.; HERMS, F.; ARAUJO, C.; LACERDA, L. D. Distribuição dos metais pesados em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas. *Oecologia Australis*, 16: 353-364, 2012.

POLETTI, N.; GROHS, D. S. & MUNDSTOCK, C. M. Flutuação diária e estacional de nitrato e amônio em um Argissolo Vermelho Distrófico típico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32:1619-1626, 2008.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851, 1979.

URE, A. M. Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions. *Microchimica Acta*, 104:49-57, 1991.

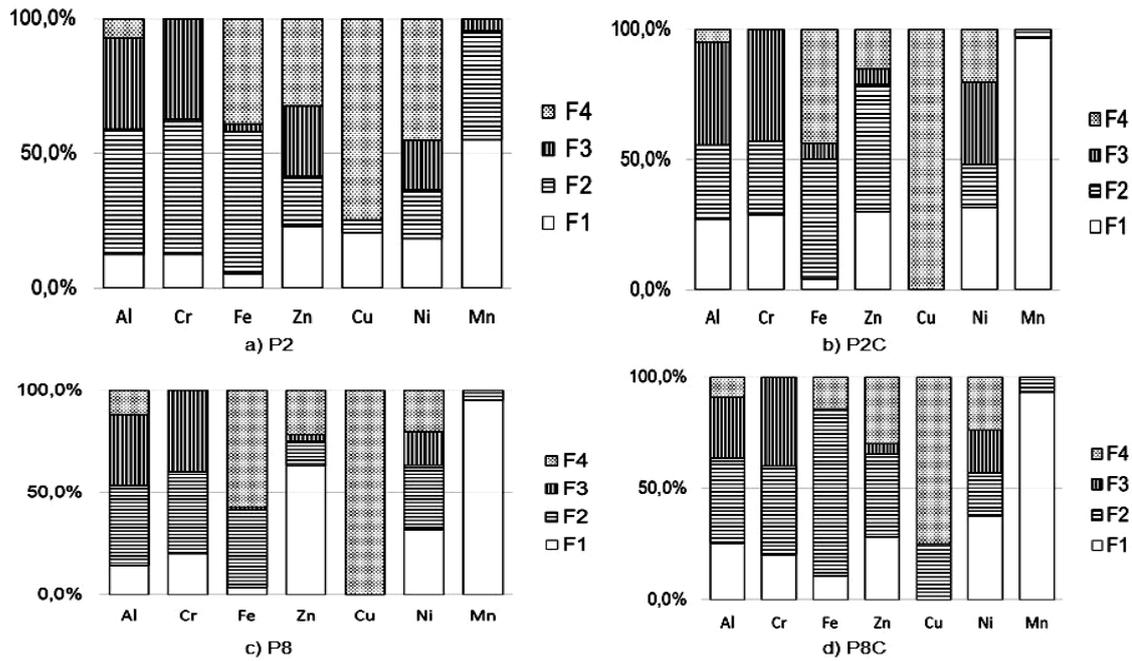
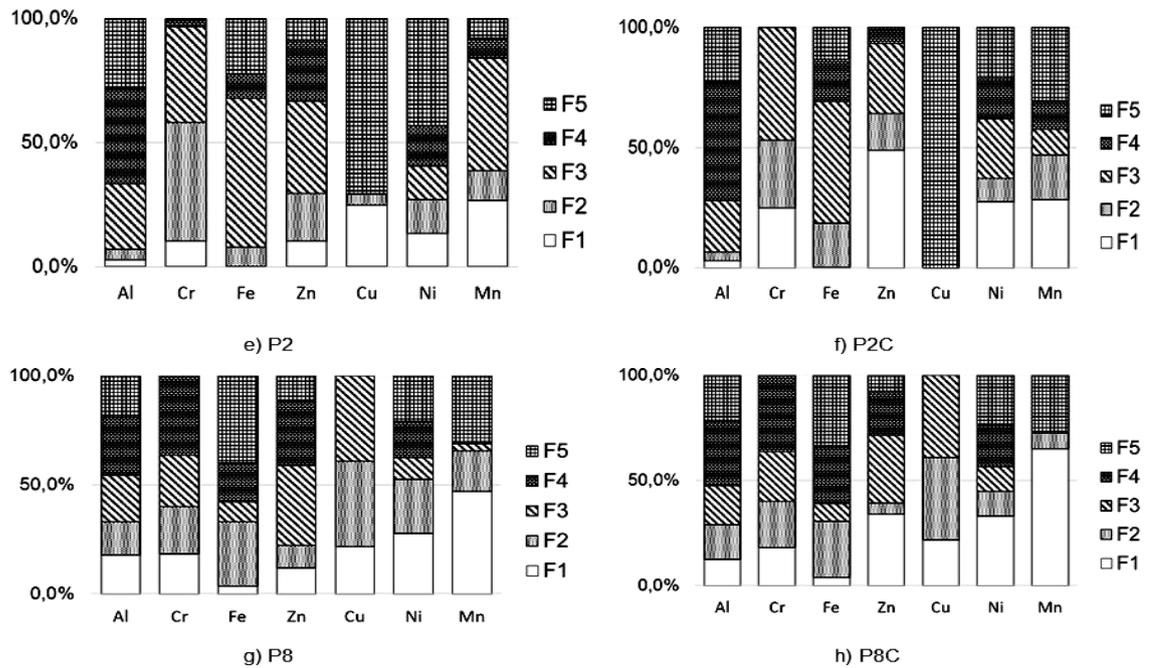


Figura 2. Distribuição porcentual da concentração dos metais nas frações extraíveis pelo protocolo BCR dos



pontos amostrados do sedimento na época seca (P2, P8) e chuvosa (P2C, P8C)..

Figura 3. Distribuição porcentual da concentração dos metais nas frações extraíveis pelo protocolo Tessier dos pontos amostrados do sedimento na época seca (P2, P8) e chuvosa (P2C, P8C)..