

AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS DE TRANSIÇÃO EM MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO



Lucas Barros Maia

Aluno de Graduação de Química com Atribuições
Tecnológicas, 5º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM : agosto de 2010 a julho de 2011,
lmaia@cetem.gov.br

Manuel Castro Carneiro
Orientador, Químico, D.Sc.
mcarneiro@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

A maioria dos estudos realizados sobre contaminação ambiental por metais de transição absorvidos em material particulado atmosférico (MPA) tem sido baseada na determinação das concentrações totais desses metais (Smichowski et al., 2005; Da Silva *et al.*, 2008). Contudo, acredita-se que danos biológicos são causados pela mobilização de somente uma fração dos metais. Existem hipóteses de que os metais de transição, tais como Fe, Cu, Ni, Co, Cr e V no MPA, quando inalados, podem participar de reações que causam severo estresse oxidativo dentro das células ou tecidos através da oxidação de ácidos nucleicos, proteínas e lipídios, com conseqüente dano às biomoléculas. Como se estima que o fluido do revestimento epitelial do pulmão humano contenha ácido ascórbico, esse ácido pode estar envolvido nas reações oxidativas mediadas por metais presentes nas partículas inaladas. Em 2003, Song e colaboradores realizaram experimentos de extração de metais em MPAs coletados em filtros de fibra de quartzo em Seoul, utilizando soluções de cloreto de sódio $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ adicionando-se ou não um quelante biológico (p.ex., citrato) ou artificial (p.ex., EDTA e NTA) e/ou um redutor (p.ex., ácido ascórbico).

2. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo estudar a biodisponibilidade de metais de transição (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb) absorvidos em MPA da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. O MPA foi coletado em filtros PM_{10} de fibra de quartzo. Também, foi analisado o material de referência certificado (MRC) "Urban particulate matter" NIST 1648a. Foram determinadas as concentrações totais dos metais e aquelas extraídas com os seguintes extratores: (i) solução de cloreto de sódio $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; (ii) solução contendo cloreto de sódio $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ + ácido ascórbico $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e (iii) solução contendo cloreto de sódio $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ + ácido ascórbico $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ + citrato de sódio $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Os metais foram determinados por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

3. METODOLOGIA

3.1. Amostragem de MPA

O MPA foi coletado em filtros de fibra de quartzo (25,4 x 20,3 cm) com diâmetros $< 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) nas estações de Bonsucesso, Botafogo, Centro e Nova Iguaçu da Região Metropolitana do Rio de Janeiro pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA).

3.2. Preparação do filtro contendo MPA

O filtro de fibra de quartzo foi cortado com um estilete sobre suporte de acrílico, obtendo-se tiras de 1" x 8" (2,54 cm x 20,32 cm).

3.3. Determinação da concentração total de metais utilizando extração ácida assistida por ultrassom

Uma tira de filtro de quartzo foi transferida para um tubo de centrífuga de polipropileno. Foram adicionados 10 mL de uma mistura ácida contendo ácido clorídrico 16,75% v/v + ácido nítrico 5,55% v/v. Em seguida, o frasco foi fechado, inserido no banho ultrassônico, e mantido aquecido a 70°C por 3 h. A distribuição dos frascos foi feita nas zonas de maior potência do banho. Após arrefecimento à temperatura ambiente, foram adicionados 10 mL de água, e o frasco foi agitado por 2 min, utilizando um agitador tipo *Vortex*. As fases foram separadas por centrifugação (3200 rpm) por 30 min. Em seguida, a solução foi deixada em repouso por uma noite. Após filtração a vácuo em membrana de Nylon de 0,45 µm, o filtrado foi analisado no ICP-MS. ⁵¹V, ⁵³Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co e ⁶⁶Zn foram quantificados utilizando H₂ (hidrogênio) como gás de reação, enquanto que para ⁶⁰Ni e ⁶³Cu, foi utilizado He (hélio). Para ²⁰⁸Pb, não foi utilizado o modo de reação. As condições de operação do ICP-MS estão descritas na Tabela 1.

3.4. Determinação da concentração de metais extraídos com uma solução de cloreto de sódio 50 mmol·L⁻¹

Foram adicionados 10 mL da solução de cloreto de sódio 50 mmol·L⁻¹ a um tubo de centrífuga de polipropileno contendo uma tira de filtro de quartzo. Em seguida, o tubo foi agitado por 24h em mesa agitadora a 165 rpm, e centrifugado por 45 min a 3500 rpm. As amostras foram então filtradas em membrana de 0,45µm e finalmente analisadas no ICP-MS.

3.5. Determinação da concentração de metais extraídos com uma mistura contendo ácido ascórbico 1 mmol·L⁻¹ + cloreto de sódio 50 mmol·L⁻¹

Foram adicionados 10 mL da solução de cloreto de sódio 50 mmol·L⁻¹ a um tubo de centrífuga de polipropileno contendo uma tira de filtro de quartzo. Em seguida, foram adicionados 100 µL de solução de ácido ascórbico 100 mmol·L⁻¹. O procedimento de extração e quantificação foi idêntico ao item 3.4.

3.6. Determinação da concentração de metais extraídos com uma mistura contendo ácido ascórbico 1 mmol·L⁻¹ + cloreto de sódio 50 mmol·L⁻¹ + citrato de sódio 1 mmol·L⁻¹

Foram adicionados 10 mL da solução de cloreto de sódio 50 mmol·L⁻¹ a um tubo de centrífuga de polipropileno contendo uma tira de filtro de quartzo. Em seguida, foram adicionados 100 µL de solução de ácido ascórbico 100 mmol·L⁻¹ e 100 µL de solução de citrato de sódio 100 mmol·L⁻¹. O procedimento de extração e quantificação foi idêntico ao item 3.4.

Tabela 1. Condições de operação do ICP-MS

Potência (W)	1500
Vazão do gás carreador L·min ⁻¹	0,77
Vazão do gás de make-up L·min ⁻¹	0,1
Tipo de nebulizador	Micromist
Câmara de Spray	Scott
Velocidade da bomba de nebulização (rps)	0,1
Tempo de amostragem (s)	0,2
Tempo de integração (s)	0,1
Tempo de leitura (s)	0,3
Vazão do gás de reação (H ₂) L·min ⁻¹	5,0
Vazão do gás de reação (He) L·min ⁻¹	4,5

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados analíticos

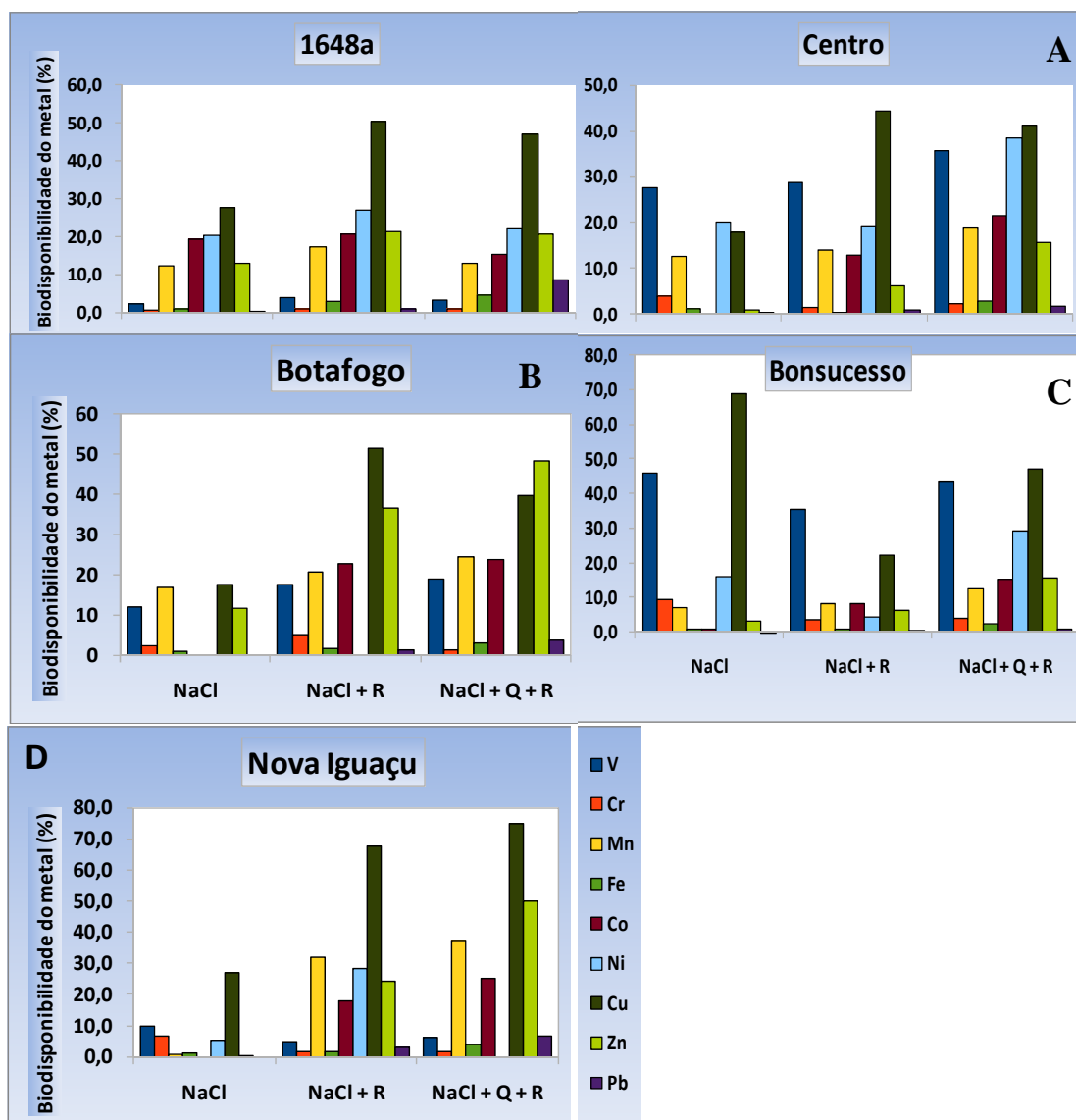


Figura 1. Biodisponibilidade de metais extraídos com soluções contendo: cloreto de sódio 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (NaCl); cloreto de sódio 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ + ácido ascórbico 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (NaCl + R) e cloreto de sódio 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ + ácido ascórbico 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ + citrato de sódio 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (NaCl + Q + R) das amostras das estações: Centro (A), Botafogo (B); Bonsucesso (C); Nova Iguaçu (D) e do MRC 1648a.

Os resultados obtidos (não apresentados) utilizando extração ácida assistida por ultrassom indicaram que as concentrações totais de metais variaram em uma ampla faixa de concentração ($< \text{LD a } \%$). As concentrações totais dos metais no MRC em ordem decrescente foram: $\text{Fe} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$, enquanto que nas amostras das estações foram: $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{V} > \text{Ni} > \text{Co}$ (Centro); $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{V} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Ni}$ (Botafogo); $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Ni} > \text{Co}$ (Bonsucesso); $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Ni}$ (Nova Iguaçu).

A Figura 1 apresenta a biodisponibilidade (%) dos metais extraídos com soluções contendo: (i) cloreto de sódio $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (NaCl); (ii) cloreto de sódio $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ + ácido ascórbico $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (NaCl + R) e (iii) cloreto de sódio $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ + ácido ascórbico $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ + citrato de sódio $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (NaCl + Q + R). O valor de 100% foi considerado para a concentração total de metais determinados por extração ácida assistida por ultrassom. A biodisponibilidade dos metais extraídos foi classificada em baixa (<10%), média (10-40%) e alta (>40%).

Em todos os casos, os metais Fe e Cr e Pb extraídos do MRC e das amostras das estações apresentaram baixa biodisponibilidade. Entretanto, as concentrações totais de Fe (1,7% para MRC e entre 266 e 593 mg kg^{-1} para as amostras das estações), Cr (0,4% para MRC e entre 6 e 20 mg kg^{-1} para as amostras das estações) e Pb (0,5% para MRC) foram consideradas relativamente altas. Por outro lado, as concentrações totais de Pb nas amostras das estações foram relativamente menores (2 a 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$).

Baixas biodisponibilidades também foram obtidas para V com todos os extratores (MRC e Nova Iguaçu); Zn com todos os extratores (Centro e Bonsucesso) e extraído com NaCl (Nova Iguaçu); Ni com todos os extratores (Botafogo), extraído com NaCl + R (Bonsucesso) e extraído com NaCl e NaCl + Q + R (Nova Iguaçu); e Co com todos os extratores (Bonsucesso) e extraído com NaCl (Nova Iguaçu).

Biodisponibilidades médias foram encontradas para Mn, Co, Ni, Zn com todos os extratores e Cu extraído com NaCl (MRC e Nova Iguaçu); V, Mn, Co, Ni com todos os extratores e Cu extraído com NaCl + R (Centro); V, Mn, Co, Zn com todos os extratores e Cu extraído com NaCl (Botafogo); Mn, Co e Ni extraídos com NaCl + Q + R, Ni extraído com NaCl + Q + R e NaCl e Cu extraído com NaCl + R (Bonsucesso).

Altas biodisponibilidades foram encontradas para Cu extraído com NaCl + Q + R (MRC, Centro, Botafogo, Bonsucesso e Nova Iguaçu), com NaCl + R (MRC, Centro, Botafogo e Nova Iguaçu) e com NaCl (Bonsucesso). No MRC, a concentração total de Cu foi de 630 mg kg^{-1} . As concentrações totais de Cu nas estações também foram relativamente altas, variando de 8,5 mg kg^{-1} (Bonsucesso) a 148 mg kg^{-1} (Bonsucesso). Alta biodisponibilidade foi encontrada também para V extraído com NaCl (Bonsucesso). A concentração total desse metal foi de 3,9 mg kg^{-1} .

Concluimos que somente uma fração da concentração total de metal no MPA inalado é biodisponibilizado. Entretanto, a biodisponibilização pode ser maior que 50% da concentração total de metal. Observamos também, que metais como Fe e Cr apresentaram baixas biodisponibilidades. Entretanto, estavam presentes em concentrações muito altas (mg kg^{-1} a %). Para alguns metais (Cu, em todas as amostras, e Mn, Co, Ni e V), os valores de biodisponibilização variaram com o extrator.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pela concessão da bolsa, aos pesquisadores Maria Inês Couto Monteiro, Lillian Irene Dias da Silva e Fernanda Veronesi Marinho Pontes e ao CETEM.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DA SILVA, L.I.D., SARKIS, J.E.de S., ZOTIN, F.M.Z., CARNEIRO, M.C., ALCOVER NETO, A., DA SILVA, A.dos S.A.G., CARDOSO, M.J.B., MONTEIRO, M.I.C. Traffic and catalytic converter-related atmospheric contamination in the metropolitan region of the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere**, v.71, p. 677-684, 2008.

SONG, H.S., BANG, W.G., CHUNG, N., CHO, Y.S., KIM, Y.S., CHO, M.H. Effect of chelators and reductants on the mobilization of metals from ambient particulate matter. **Environ. Sci. Technol.**, v.37, p. 3531-3536, 2003.

SMICHOWSKI, P., POLLA, G., GÓMEZ, D. Metal fractionation of atmospheric aerosols via sequential chemical extraction: a review. **Anl. Bioanal. Chem.**, v.381, p.302-316, 2005.