

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE METAIS EM PM₁₀ PARA AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE NO AMBIENTE E SUAS CONSEQUÊNCIAS

Vitor Cornaqui Pereira Marrocos

Aluno de Graduação de Química, 3º período, Faculdade Souza Marques

Período PIBIC/CETEM: março de 2012 a julho de 2012

vmarrocos@cetem.gov.br

Lílian Irene Dias da Silva

Orientadora, Química, M.Sc.

lidias@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

A identificação da biodisponibilidade de metais contidos em material particulado atmosférico é uma ferramenta útil para a avaliação da toxicidade e do risco ambiental, identificação de fontes de poluição, bem como para o desenvolvimento de regulamentos de proteção ambiental. Assim, foram feitos estudos para a determinação de metais em material particulado atmosférico tomando como base a determinação das concentrações parciais desses elementos nas diferentes frações presentes na amostra, distinguindo as várias espécies presentes. Para tal determinação, foi aplicada a extração química sequencial ou especificação operacional, descrita pelo método de Tessier modificado, que tem sido utilizado para avaliar a concentração dos elementos com maior mobilidade (trocaíveis), os ligados aos carbonatos, aos óxidos de ferro e manganês, aos ligados à matéria orgânica, e os fortemente ligados à matriz, na fração residual (silicatos) [LÃ (2003), SMICHOWSKI (2005), TESSIER (1979)].

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar a biodisponibilidade dos metais contidos no material particulado atmosférico PM₁₀ coletados na estação Nova Iguaçu, na Região Metropolitana do Rio de Janeiro, através da extração química sequencial do material retido em filtros de fibra de quartzo coletados no período de outubro/2009 a setembro/2010. Além disso, verificar se elementos com alta toxicidade como Pb e Cd se encontram concentrados nas frações móveis, indicando impacto direto no ambiente e na saúde da população exposta [LOYOLA (2012)].

3. METODOLOGIA

3.1. Amostragem de material particulado atmosférico (MPA)

O MPA foi coletado em filtros de fibra de quartzo (20,3 x 25,4 cm) colocados em amostradores de grandes volumes com cabeça seletora de diâmetro < 10 µm (PM₁₀) na estação de Nova Iguaçu, na Região Metropolitana do Rio de Janeiro pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA). A amostragem e a preparação do filtro foram realizadas seguindo orientação da EPA, a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos [US EPA].

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 dimensões 1" x 8" (2,54 cm x 20,32 cm).

3.3. Extração química sequencial

1ª etapa: a um tubo de polipropileno de 50 mL contendo uma tira de filtro de fibra de quartzo foram adicionados 8 mL de solução de acetato de sódio $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH = 8,2) e o tubo foi levado à mesa agitadora orbital por 1 h e, em seguida, centrifugado por 40 minutos e deixado em repouso até o dia seguinte. Após o período de repouso, separou-se a fase líquida da fase sólida. A fase líquida foi guardada para determinação dos elementos trocáveis por ICP-MS.

2ª etapa: ao resíduo da 1ª etapa, foram adicionados 8 mL de solução de acetato de sódio $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH = 5,0, ajustado com 11,9 mL de ácido acético glacial). A amostra foi agitada em mesa agitadora orbital por 5 h e, em seguida, centrifugada por 40 minutos e deixada em repouso até o dia seguinte. Após o período de repouso, a fase líquida foi separada da fase sólida. A fase líquida foi guardada para determinação dos elementos ligados aos carbonatos por ICP-MS.

3ª etapa: ao resíduo da 2ª etapa, foram adicionados 10 mL de solução $0,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ preparada em CH_3COOH 25% v/v. A amostra foi levada ao aquecimento em banho-maria, por 5 h com temperatura de $96^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$, com agitação manual em intervalos de 30 minutos e, em seguida, centrifugada por 40 minutos e deixada em repouso até o dia seguinte. Após o período de repouso, a fase líquida foi separada da fase sólida. A fase líquida foi guardada para determinação dos elementos ligados aos óxidos de Fe-Mn por ICP-MS.

4ª etapa: ao resíduo da 3ª etapa, foram adicionados 3 mL de solução de ácido nítrico $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e 5 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30% v/v (pH = 2, ajustado com 0,2 mL de HNO_3 concentrado). A amostra foi aquecida em banho-maria, por 2 h à temperatura de $85^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, com agitação manual em intervalos de 30 minutos e, em seguida, uma segunda alíquota de 3 mL da mesma solução de H_2O_2 , citada anteriormente, foi adicionada e a amostra novamente levada ao aquecimento por 3 h na mesma faixa de temperatura, com agitação manual em intervalos de 30 minutos. Após o aquecimento, foram adicionados 5 mL de solução de acetato de amônio $3,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em ácido nítrico 20% v/v e o tubo contendo a amostra foi centrifugado por 40 minutos e deixado em repouso até o dia seguinte. Após o período de repouso, a fase líquida foi separada da fase sólida. A fase líquida foi guardada para determinação dos elementos ligados à matéria orgânica por ICP-MS.

5ª etapa: ao resíduo da 4ª etapa, foram adicionados 10 mL de mistura extratora (ácido clorídrico 16,75% v/v e ácido nítrico 5,55% v/v) e, em seguida, o resíduo foi levado ao banho ultrassônico por 3 h à temperatura de 70°C . Após arrefecimento à temperatura ambiente, a fase líquida foi separada da fase sólida. A fase líquida foi guardada para determinação dos elementos ligados à fração residual por ICP-MS.

3.4. Determinação da concentração total de metais utilizando extração ácida assistida por ultrassom (método US EPA IO-3.1 modificado)

Uma tira de filtro de fibra de quartzo foi transferida para um tubo de centrífuga de polipropileno de 50 mL. Foram adicionados 10 mL da mistura de HCl 16,75% v/v e HNO_3 5,55% v/v). Em seguida, o tubo foi levado ao banho ultrassônico por 3 h, aquecido a 70°C . Após arrefecimento à temperatura ambiente, foram adicionados 10 mL de água ultrapura, e o tubo foi agitado por 2 min utilizando um agitador do tipo Vórtex. As fases foram separadas por centrifugação (3200 rpm) por 30 min. Em seguida, a solução foi deixada em repouso por uma noite. Após filtração em membrana de Nylon de $0,45 \mu\text{m}$ a vácuo, o filtrado foi analisado no ICP-MS [DA SILVA]. Os isótopos ^{90}Zn , ^{105}Pd , ^{118}Sn , ^{139}La e ^{140}Ce foram quantificados utilizando hidrogênio (H_2) como gás de reação, enquanto que para ^{60}Ni e ^{63}Cu foi utilizado hélio (He). Os isótopos ^{95}Mo , ^{111}Cd , ^{121}Sb , ^{195}Pt e ^{208}Pb foram quantificados sem a utilização do modo de reação. A Tabela 1 mostra as condições operacionais do ICP-MS.

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

O experimento foi concluído, mas apenas a etapa de extração total dos metais pode ser analisada por ICP-MS. O equipamento voltou a funcionar após ter estado em manutenção por vários meses, mas ao iniciar a análise das etapas da extração sequencial as amostras entupiram o nebulizador, não sendo possível recuperá-lo, indicando a necessidade da compra de outro tipo de nebulizador, o que demanda de 02 a 03 meses de prazo para a importação da peça, não sendo, por essa razão, possível a determinação dos metais nas diferentes frações da amostra a tempo da apresentação da XX JIC.

A Tabela 2 mostra as concentrações totais dos elementos de interesse no PM₁₀ coletados no período 2009/2010 na estação Nova Iguaçu, que foi escolhida por ter apresentado os resultados mais altos entre as outras estações, em estudo anterior (2005).

Tabela 2. Concentração dos elementos no PM₁₀ total na estação Nova Iguaçu na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (ng·m⁻³) no período de 2009/2010

Amostras	Fe	Cu	Mo	Rh	Pd	Pt	Cd	Sn	Sb	La	Ce	Pb
NI 1	1849	522	1,0	<0,01	0,05	<0,01	0,42	2,3	2,0	3,1	5,6	15,9
NI 2	1660	639	0,79	<0,01	0,02	<0,01	0,70	3,9	3,2	2,2	3,7	8,8
NI 3	977	633	0,62	<0,01	<0,01	<0,01	0,10	2,9	2,5	1,5	1,1	16,2
NI 4	1769	227	0,70	<0,01	<0,01	<0,01	1,6	7,4	3,0	3,4	4,2	9,0
NI 5	3552	359	1,4	<0,01	<0,01	<0,01	1,9	nd	13,6	7,3	9,7	42,0
NI 6	2957	675	nd	<0,01	<0,01	<0,01	0,74	nd	5,0	4,5	7,1	32,0
NI 7	2814	293	1,2	<0,01	<0,01	<0,01	1,0	6,6	8,0	7,6	10,4	27,4
NI 8	2142	130	1,2	<0,01	<0,01	<0,01	0,75	2,5	3,0	4,6	6,0	12,0
NI 9	4269	464	1,45	<0,01	<0,01	<0,01	1,7	7,4	19,5	7,5	11,7	49,7
NI 10	1846	226	0,91	<0,01	<0,01	<0,01	5,0	12	4,0	4,0	6,7	23,0

4.2. Conclusão

Assim que o nebulizador necessário à análise das diferentes frações da extração sequencial for recebido, poderemos concluir o trabalho e verificar em que fração cada elemento estudado está mais presente. Podemos apenas concluir que os resultados encontrados neste trabalho demonstram que a concentração de todos elementos estudados apresentaram uma significativa redução, exceto Cu, que se manteve no mesmo patamar. A redução mais drástica foi observada para La e Pd. Enquanto que Pb e Cd, apresentam reduções de 2,57 e 6,25 vezes, respectivamente. Estes dados indicam uma possível alteração na matriz fonte emissora de poluentes.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pela concessão da bolsa e aos pesquisadores Maria Inês Couto Monteiro, Manuel Castro Carneiro, Fernanda Veronesi Marinho Ponte e ao CETEM.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DA SILVA, L.I.D., SARKIS, J.E.S., ZOTIN, F.M.Z., CARNEIRO, M.C., NETO, A.A., DA SILVA, A.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.

LÃ, O.R., BARRA, C.M. Avaliação dos Métodos de Extração Sequencial de Tessier, Keller E Miller na Determinação de Ferro Nativo em Três Tipos de Solos: Orgânico, Brunizem e Latossolo. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 323-330, 2003.

LOYOLA, J., ARBILLA, G., QUITERIO, S. L., ESCALEIRA, V., MINHO, A.S. Trace Metals in the Urban Aerosols of Rio de Janeiro City. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 23, n. 4, p. 628-638, 2012.

SMICHOWSKI, P., POLLA, G., GÓMEZ, D. Metal fractionation of atmospheric aerosols via sequential chemical extraction: a review. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 381, p. 302–316, 2005.

SMICHOWSKI, P., MARRERO, J., GÓMEZ. Inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination of trace element in PM10 airborne particulate matter collected in an industrial area of Argentina. **Microchemical Journal**, v. 80, p. 9-17, 2005.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, N. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.

US EPA – 625/R-96/010a, Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air, Compendium Method IO-3.1 – Selection, preparation and extraction of filter material, 1999.