

DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO DO CANAL DO PEPINO - PELOTAS (RS)

RESUMO

Estudos sobre metais pesados em sedimentos são importantes, pois contribuem para monitoramento e avaliação ambiental de um determinado ambiente. Este estudo teve por objetivo analisar a concentração de metais pesados presentes em amostras de sedimento do Canal do Pepino, coletadas em cinco pontos ao longo do mesmo, em dezembro de 2009. As determinações das concentrações de Pb, Zn, Cu e Cr foram realizadas através de digestão ácida de 2g das amostras em Banho-Maria, com água régia a 50% e 1mL de HClO₄. Os extratos foram analisados através da espectrofotometria de absorção atômica em chama. Analisou-se também a granulometria e matéria orgânica. Os resultados indicaram uma estreita relação entre a concentração de metais pesados, o teor de matéria orgânica e granulometria fina presente no sedimento do Canal do Pepino. Todos os metais foram detectados, porém os pontos que apresentaram maior contaminação foram os localizados na zona mais central da cidade.

PALAVRAS-CHAVES: Granulometria; Matéria Orgânica; Metais Pesados; Sedimento.

DETERMINATION OF HEAVY METALS PRESENT IN SEDIMENT SAMPLES OF CANAL DO PEPINO - PELOTAS (RS)

ABSTRACT

Studies on heavy metals in sediments are important because they contribute to environmental monitoring and evaluation of a particular environment. This study aimed to analyze the concentration of heavy metals present in sediment samples Canal do Pepino, collected at five points along the same in December 2009. The concentrations of Pb, Zn, Cu and Cr were carried out by acid digestion of 2g samples in a water bath, with 50% aqua regia and 1 mL of HClO₄. The extracts were analyzed by atomic absorption spectrophotometry in flame. It was also analyzed the granulometry and organic matter. The results indicated a close relationship between the concentration of heavy metals, organic matter content and fine granulometry sediment present in the Canal do Pepino. All metals were detected, but the points that were more contaminated than were those located in the most central zone of the city.

KEYWORDS: Granulometry; Organic Matter; Heavy Metals; Sediment.

Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, Aquidabã, v.6, n.1, Dez 2014, Jan, Fev, Mar, Abr, Mai 2015.

ISSN 2179-6858

SECTION: *Articles*
TOPIC: *Saneamento e Tratamento de Resíduos*



DOI: 10.6008/SPC2179-6858.2015.001.0020

Pedro José Sanches Filho

Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9785390634457316>
sanches@pelotas.ifsul.edu.br

Ana Paula Quevedo Peil

Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8631081041339311>
anapaulapeil@gmail.com

Received: 18/08/2014

Approved: 14/10/2015

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Referencing this:

SANCHES FILHO, P. J.; PEIL, A. P. Q.. Determinação de metais pesados em amostras de sedimento do Canal do Pepino - Pelotas (RS). *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, Aquidabã, v.6, n.1, p.262-268, 2015.* DOI: <http://dx.doi.org/10.6008/SPC2179-6858.2015.001.0020>

INTRODUÇÃO

O Canal do Pepino é um dos principais canais de escoamento de águas pluviais da cidade de Pelotas, além de ser receptor de efluentes tratados e não tratados da cidade, pois atravessa uma grande área urbana, abrangendo vários bairros. Nasce no ponto de convergência das avenidas República do Líbano e Salgado Filho, e deságua no Canal São Gonçalo. Tem a extensão de 5 km, aproximadamente (Rosa, 1985). Sua largura varia de 1,00 m a 8,00 m e uma profundidade média de 1,5 m. Pelo fato de seu deságue dar-se no Canal São Gonçalo, torna-se importante o estudo das condições de seu sedimento, por representar ameaça ao equilíbrio do ecossistema deste Canal.

A contaminação de sedimentos por metais pesados é um importante problema ambiental podendo atingir vários ecossistemas, pois mesmo em baixas concentrações podem apresentar toxicidade ao meio em que estão inseridos. Os sedimentos são as camadas de partículas minerais e orgânicas, com frequência finamente granuladas, que se encontram em contato com a parte inferior dos corpos de água natural, como lagos, rios e oceanos (Baird, 2002). Devido a grande capacidade de incorporar e acumular elementos contaminantes, os sedimentos têm sido amplamente utilizados como indicadores ambientais, e como são levados pelos rios para outro curso de água ou para o mar, as análises dos sedimentos em vários pontos de uma região de interesse servem para rastrear fontes de contaminação ou monitorar esses contaminantes (HORTELLANI et al., 2008).

Estudos indicam que sedimentos com frações finas ($< 63 \mu\text{m}$) apresentam maior capacidade de reter metais, a tendência observada é que, quando o grão diminui, as concentrações de nutrientes e contaminantes aumentam no sedimento de fundo, apresentando maior quantidade de metais que em outras frações granulométricas maiores, mostrando grande interação na superfície do mesmo (LEMES et al., 2003). As frações granulométricas finas ($< 63 \mu\text{m}$) também podem estar associadas à matéria orgânica. A maior parte da matéria orgânica é encontrada em estado finamente disseminado e associada a sedimentos de granulometria fina. As partículas de pequeno tamanho associam-se a maior quantidade de matéria orgânica devido à grande capacidade de adsorção das argilas (VIDAL & BECKER, 2006). Este estudo teve como finalidade, a análise dos metais pesados presentes em amostras de sedimento do Canal do Pepino, principalmente pelo fato das águas desse desaguarem no Canal São Gonçalo, que faz a ligação entre a Lagoa Mirim e a Laguna dos Patos, tornando-se prováveis contribuintes para o carreamento de contaminantes, e afetar esses importantes ecossistemas.

MATERIAL E MÉTODOS

A coleta de amostras do sedimento do Canal do Pepino foi realizada em dezembro de 2009, em cinco pontos assim distribuídos: **Ponto 1 (P1)**: Sob a ponte entre a Av. Juscelino K. de Oliveira e a rua Rafael Pinto Bandeira (latitude: $31^{\circ}75'54.98''\text{S}$; longitude: $52^{\circ}33'11.42''\text{O}$); **Ponto 2**

(P2): Sob a ponte entre a Av. Juscelino K. de Oliveira e a rua Prac. Izidro Mattoso (latitude: 31°75'97.08"S; longitude: 52°33'05.63"O); **Ponto 3 (P3):** Sob a ponte entre a Av. Juscelino K. de Oliveira e a rua Dr. Cassiano (latitude: 31°76'77.77"S; longitude: 52°33'17.49"O); **Ponto 4 (P4):** Sob a ponte entre a Av. Juscelino K. de Oliveira e a rua Tiradentes (latitude: 31°77'52.01"S; longitude: 52°32'99.46"O); **Ponto 5 (P5):** Sob a ponte entre a Av. Juscelino K. de Oliveira e a rua Três de Maio (latitude: 31°77'88.86"S; longitude: 52°32'69.47"O) (Figura 1).



Figura 1: Localização dos pontos de coleta ao longo do Canal do Pepino.

No momento da amostragem se mediu parâmetros físico-químicos das águas do canal, como pH com auxílio de pHmetro portátil PH-206, PH-MV-TEMP. METER Lutron, Oxigênio dissolvido com oxímetro portátil digital marca HOMIS modelo 509 e Condutividade com condutivímetro portátil marca INSTRUTHERM modelo CD-830. As amostras de sedimento superficial (cerca de 0-5 cm de profundidade) foram coletadas, com o auxílio de uma draga do tipo 'Van Veen'. O material foi retirado da porção central, sem contato com as paredes da mesma e acondicionada em frascos de polietileno, previamente descontaminados e conservado a 4°C. A extração dos metais foi fundamentada na digestão ácida, as amostras de sedimento foram secas em estufa a 60°C, por 48h, a fim de evitar o arraste dos metais pelo vapor de água, após maceradas e peneiradas, a fração < 63 µm foi utilizada para o tratamento químico de extração. Pesou-se cerca de 2g do sedimento em triplicata, adicionando-se 4mL de água régia (3:1 HCl:HNO₃), 1mL de água de Milli-Q e 1mL de HClO₄, aquecendo-se por 30min a 90°C (Hortellani, 2008), substituindo o aquecimento em chapa elétrica por aquecimento em Banho-Maria. A solução resultante, filtrada foi avolumada a 50mL, com água de Milli-Q. Todos os materiais usados para o tratamento e armazenamento das amostras foram descontaminados, em banho de HNO₃ a 10% (v/v), por 24h, e secos em estufa a 105°C.

As curvas de calibração variaram de 0,2 a 4 mg/L e foram construídas a partir da diluição de soluções padrões dos metais, marca Titrisol® Merck (1.000 mg L⁻¹). Esses padrões foram submetidos ao mesmo tratamento químico das amostras. Após extração, as amostras foram analisadas por Espectrofotômetro de Absorção Atômica Avanta GBC 932 Plus. Os metais pesados analisados foram o Chumbo, Zinco, Cobre e o Cromo. As condições operacionais no

espectrofotômetro, dos metais analisados, para o Comprimento de Onda e a Energia da Lâmpada para cada elemento, estão apresentadas na tabela 2.

Tabela 1: Comprimento de Onda, Energia da Lâmpada e mistura dos gases utilizados na chama.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Energia da Lâmpada (mA)	Chama
Pb	283,3	10,0	Ar-acetileno
Cu	324,7	15,0	Ar-acetileno
Zn	213,9	15,0	Ar-acetileno
Cr	357,8	25,0	Óxido nitroso-acetileno
Ni	232,0	25,0	Ar-acetileno

nm:nanômetros; mA: miliamper

Para controle de qualidade dos resultados, foram analisadas em conjunto, brancos e material de referência (NMCR#4 para solo e sedimento obtido da Ultra Scientific Analytical Solutions) para certificação analítica e estudos de recuperação. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram obtidos através de leituras do branco, baseados nas orientações da IUPAC que consiste na média das dez medidas do branco, calculando-se seu desvio padrão e multiplicando-se por três para o LD e por dez para o LQ.

A análise granulométrica do sedimento foi realizada através de peneiramento, passando o sedimento grosseiro por uma sequência de peneiras, classificando-o através do tamanho dos grãos peneirados, conforme a escala de Wentworth. A partir da pesagem do material retido em cada uma das peneiras, foi realizado o cálculo determinando-se a porcentagem (%) granulométrica do sedimento, procedimento descrito por Suguio (1975). A análise de matéria orgânica foi realizada por calcinação a 550°C, por 4h, segundo metodologia padrão.

RESULTADOS

Os resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos para os cinco pontos do canal são apresentados na Tabela 2. Os valores de pH variaram de 7,9 a 6,5. O Oxigênio dissolvido apresentou valores decrescentes ao longo do canal, de 8,2 mg L⁻¹ a 0,5 mg L⁻¹, tal situação decorre do enriquecimento orgânico do canal à medida que atravessa a zona urbana caracterizando o impacto da cidade sobre o canal. A condutividade apresentou valores crescentes, de 642,8 µS/cm a 1.142,0 µS/cm. Em geral, níveis superiores a 100 µS/cm indicam ambientes impactados (CETESB, 2010), o que pode ser verificado no Canal do Pepino. Os resultados da determinação dos metais indicaram que todos foram detectados nos cinco pontos do Canal do Pepino. De forma geral o Zn foi o metal predominante em todos os pontos (Tabela 1).

Observa-se a partir dos resultados apresentados, que a zona mais central acarretou enriquecimento da contaminação ao longo do canal, indicando as maiores concentrações pelos metais analisados, como no caso dos pontos três e quatro (Tabela 1). Isso pode ocorrer por receberem descarga líquida de boa parte da zona urbana, como efluentes urbanos tratados e não tratados e despejo de resíduos diversos. Outro aspecto a ser considerado é a ocupação desordenada entre os pontos quatro e cinco, podendo influenciar também nas condições

ambientais do canal. Em relação ao conteúdo total de metais pesados o ponto três destaca-se, apresentando as maiores concentrações (Gráfico 1).

Tabela 2: Caracterização do sedimento: concentração de metais em mg.kg^{-1} e seus respectivos RSD - desvio padrão relativo expresso em %, Valores detectados mas não quantificados (+), ISQG - Índice de qualidade do sedimento, PEL - Valor acima do qual efeito adverso é esperado e Caracterização físico-química da água.

	Sedimento				Água			
	Pb \pm RSD (%)	Zn \pm RSD (%)	Cu \pm RSD (%)	Cr \pm RSD (%)	T (°C)	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)	OD (mg L^{-1})	pH
P1	+	12,7 \pm 1,7	+	+	28	642,8	8,2	7,9
P2	15,7 \pm 6,6	28,0 \pm 31,1	5,1 \pm 17,6	13,3 \pm 11,0	27	659,4	8,1	7,4
P3	47,1 \pm 7,9	212,3 \pm 0,03	34,0 \pm 3,5	64,4 \pm 8,2	28	652,4	5,6	7,1
P4	43,4 \pm 20,5	107,5 \pm 18,9	16,1 \pm 10,6	13,9 \pm 17,8	23	814,0	1,2	6,6
P5	17,0 \pm 2,3	40,2 \pm 6,8	7,0 \pm 21,7	2,3 \pm 12,5	25	1142,0	0,5	6,5
ISQG	35,0	123,0	35,7	37,3				
PEL	91,3	315,0	197,0	90,0				

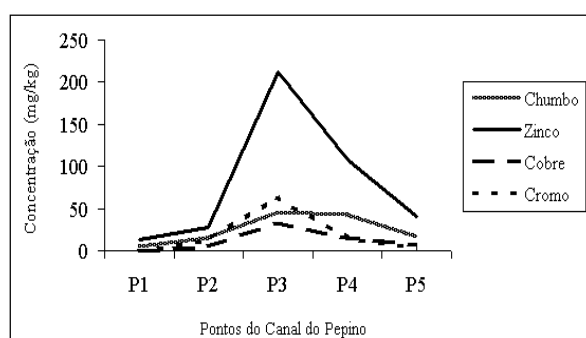


Gráfico 1: Concentração de metais no sedimento do Canal do Pepino.

Para avaliar a qualidade do sedimento e constatar o impacto causado pelos metais pesados analisados, consideraram-se dois critérios, reconhecidos pelo Guia de Qualidade dos sedimentos de proteção da vida aquática do Canadá (CCME EPC-98E, 1999), o ISQG (Índice de qualidade do sedimento) e o PEL (valor acima do qual efeito adverso é esperado). Os valores encontrados para o Pb, Zn e Cr no ponto três estão acima do ISQG, indicando uma provável contaminação, com possíveis conseqüências para vida aquática, com relação ao PEL nenhum dos valores ficou acima (Tabela 1). A recuperação para a maioria dos metais pesados ficou acima de 92% (Tabela 3), exceto para o Cr que ficou com 86,2%. As recuperações foram consideradas satisfatórias, não sendo necessárias correções para os valores encontrados, quando comparados com os estudos de recuperação de Jesus *et al*, (2004), que obteve bons fatores, de 75 a 110% para todos os metais, considerando-os satisfatórios para o controle de qualidade.

Tabela 3: Valores encontrados de metais no sedimento de referência em mg.kg^{-1} e seus respectivos RSD em %, valores certificados pela matriz de referência NMCR#4 em mg.kg^{-1} , percentual de recuperação, coeficiente angular (a), coeficiente linear (b), Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ), coeficiente de correlação linear (R^2).

	Sedimento de Referência					Valores encontrados \pm RSD (%)	Valor certificado	% Recuperação
	a	b	LD	LQ	R^2			
Pb	0,0102	-0,002	2,64	6,01	0,9921	95,0 \pm 1,2	95,3	99,7
Zn	0,0893	-0,307	0,15	0,37	0,9972	128,3 \pm 0,4	133,5	96,1
Cu	0,0293	-0,002	2,77	4,32	0,9925	33,5 \pm 1,4	36,4	92,0
Cr	0,0348	-0,001	2,35	2,46	0,9983	41,5 \pm 1,9	48,1	86,2

Os resultados granulométricos indicaram que os pontos um, dois e cinco apresentaram alto percentual de areia média e grossa. O ponto dois está localizado em uma parte do canal, cuja base é totalmente revestida, já o ponto cinco localiza-se próximo a uma casa de bombas, estes fatores indicam locais que não favorecem a deposição do sedimento. Os pontos que apresentaram os mais altos percentuais de finos (granulometria < 63 µm) foram os pontos três e quatro (Tabela 4), assim como as maiores concentrações de metais pesados (Tabela 1).

Tabela 4: Percentual Granulométrico no sedimento do Canal do Pepino

Material	Peneira (mm)	Granulometria do Sedimento (%)				
		P1	P2	P3	P4	P5
Grão	2	3,5	19,5	6,6	4,0	3,5
Areia muita grossa	1	30,0	15,6	14,8	9,7	12,5
Areia grossa	0,5	57,6	21,7	26,0	26,6	28,3
Areia média	0,25	8,2	32,4	19,9	32,4	34,3
Areia fina	0,125	0,2	9,8	15,5	16,9	18,5
Areia muito fina	0,063	0,0	0,4	8,8	4,3	1,8
Finos	Fundo	0,0	0,1	6,8	4,7	0,4

Os resultados do percentual de matéria orgânica no sedimento do canal variaram de 0,26% a 5,68% (Gráfico 2). Os pontos que apresentaram os maiores percentuais foram os pontos três e quatro, assim como apresentaram também os maiores percentuais de finos, confirmando estudos que indicam que a matéria orgânica está associada a sedimentos de granulometria fina (Vidal & Becker, 2006). Consequentemente os pontos um, dois e cinco apresentaram os menores percentuais, assim como foram os pontos que apresentaram os maiores percentuais de areia média e grossa e as menores concentrações de metais pesados.

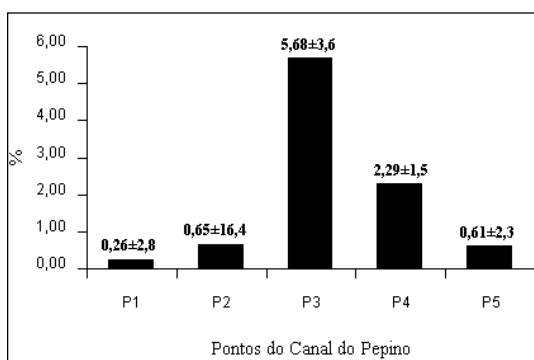


Gráfico 2: Percentual de Matéria Orgânica no sedimento do Canal do Pepino e seus respectivos desvios padrões relativos expressos em %.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo indicaram uma estreita relação entre a concentração de metais pesados, o teor de matéria orgânica e granulometria fina do sedimento, com coeficientes de correlação altamente significativos de 0,988 (relação Metais x MO), 0,936 (relação Metais x Finos) e 0,901 (relação MO x Finos) respectivamente. Pode observar-se também que atividades antrópicas podem ser contribuintes para a contaminação por esses elementos no canal, influenciando diretamente na qualidade das águas que desembocam no Canal São Gonçalo,

sendo de suma importância um contínuo monitoramento das condições ambientais do importante Canal do Pepino.

REFERÊNCIAS

BAIRD, C.. **Química ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

CCME EPC- 98E. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection aquatic life**, 1999.

CETESB. **Variáveis de qualidade das águas**. São Paulo: CETESB, 2010.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E. C. M.. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos, São Vicente. **Química Nova**. v.31, n.1, p.10-19, 2008.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. **Chemistry Compendium of Chemical Terminology**. 2 ed. Genebra: IUPAC, 1997.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E.. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória (ES). **Química Nova**, v.27, n.3, p.378-386, 2004.

LEMES, M. J. L.; FIGUEIREDO, P. M.; PIRES, M. A. F.. Influência da Mineralogia dos Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo na Composição Química das Águas de Abastecimento Público. **Química Nova**, v.26, n.1, p.13-20, 2003.

ROSA, M.. **Geografia de Pelotas**. Pelotas: Editora da Universidade Federal de Pelotas, 1985.

SUGUIU, K.. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: Atlas, 1975.

VIDAL, R. M.; BECKER, H.. Distribuição de manganês, ferro, matéria orgânica e fosfato nos sedimentos do Manguezal do rio Piranji, Ceará. **Arq. Ciên. Mar**. Fortaleza, v.39, n.34, 2006.