

Determinação de elementos traço no sedimento do canal São Gonçalo, Pelotas, Rio Grande do Sul

Neste trabalho foram determinados os teores dos seguintes metais tóxicos: cádmio, cromo, cobre, chumbo e zinco, bem como os principais pontos de entrada e variações sazonais nos níveis destes analitos no canal São Gonçalo, na região urbana de Pelotas/RS. As amostras de sedimentos foram coletadas em setembro de 2011 (inverno) e março de 2012 (verão), ao longo do percurso do canal estudado. As amostras de sedimento após coleta foram secas e peneiradas. A fração < 63µm sofreu digestão ácida, com o uso da mistura entre água régia e ácido perclórico. Os extratos obtidos foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica por chama. Dentre os analitos, apenas o cádmio não foi detectado. Os metais cromo, cobre e zinco, com exceção do chumbo, apresentaram níveis de concentração abaixo dos índices do Guia de Qualidade dos Sedimentos Estuarinos do Canadá, indicando que a região analisada não se encontra impactada. Quanto aos níveis de chumbo, alguns pontos apresentaram valores acima do índice para TEL (threshold effect level) indicando risco biológico ao ecossistema aquático.

Palavras-chave: Absorção Atômica; Canal; Metais; Sedimento.

Determination of trace elements in sediments of the São Gonçalo channel, Pelotas, Rio Grande do Sul

In this study we determined the levels of these toxic metal: cadmium, chromium, copper, lead and zinc, as well as key entry points and seasonal variations in the levels of these analytes channel São Gonçalo, in the urban zone of Pelotas/RS. The sediment samples were collected in september 2011 (winter) and march 2012 (summer), along the channel studied. The sediment samples were collected after dried and sieved. The fraction < 63µm suffered acid digestion, using the mixture of regal water and perchoric acid. The extracts were analyzed by atomic absorption spectrophotometry flame. Among the analytes only cadmium was not detected. The metals chromium, copper and zinc, with the exception of lead, showed concentration levels below the rates of Quality Guide Estuarine Sediments of Canada, indicating that the analyzed region is not impacted. As for levels of lead in some points had values above the index for TEL (threshold effect level) indicating biological risk to the aquatic ecosystem.

Keywords: Atomic Absorption; Channel; Metals; Sediment.

Topic: **Recursos Hídricos**

Received: **07/09/2015**

Approved: **26/11/2015**

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Lidiane Schmalfluss Valadão

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Sul Rio Grandense

<http://lattes.cnpq.br/0171832404544043>

lidianeschmalfluss@hotmail.com

John Felipe Cruz Garcia

Universidade Católica de Pelotas

<http://lattes.cnpq.br/2211075967737472>

johnpheleppe@yahoo.com.br

Pedro José Sanches Filho

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<http://lattes.cnpq.br/9785390634457316>

pjsans@ibest.com.br

Ane Martiele Taborda Parodes Pinto

Universidade Federal de Pelotas

<http://lattes.cnpq.br/0476550551907529>

anemartieletaborda@yahoo.com.br



DOI: 10.6008/SPC2179-6858.2016.001.0018

Referencing this:

VALADÃO, L. S.; GARCIA, J. F. C.; SANCHES FILHO, P. J.; PINTO, A. M. T. P.. Determinação de elementos traço no sedimento do canal São Gonçalo, Pelotas, Rio Grande do Sul. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v.7, n.1, p.210-220, 2016. DOI:

<http://doi.org/10.6008/SPC2179-6858.2016.001.0018>

INTRODUÇÃO

Margeando a cidade de Pelotas, no estado do Rio Grande do Sul, o canal São Gonçalo intercomunica a Lagoa Mirim e a Laguna dos Patos, se desenvolvendo normalmente no sentido SO-NE, com uma extensão de aproximadamente 70 km (CALLIARI, et al, 2009). Esse fluxo, no entanto, pode se inverter o que geralmente ocorre em períodos de estiagem, quando esta for maior na bacia da Lagoa Mirim, ocorrendo penetração de água salgada na Laguna dos Patos, ou devido às ações dos ventos (HARTMANN, 1990).

Os elementos-traço oferecem riscos ambientais em função de suas características tóxicas e bioacumuladoras (LACERDA, 2006). De acordo com Hortellani (2008), a poluição dos sedimentos está intimamente ligada com a poluição das águas através de diversas fontes. O canal São Gonçalo recebe o aporte de sedimento por diferentes recursos hídricos, alguns dos quais atravessam as zonas urbana e rural da cidade. O local em estudo sofre grande influência de ações antrópicas como os despejos de efluentes de indústrias e residências, acúmulo de resíduos sólidos e “runoff”. Esta situação sugere a possível entrada de contaminantes, como os metais pesados, no recurso hídrico estudado.

Os metais pesados estão sendo despejados nos afluentes em diferentes níveis, estes são acumulados na camada superior do sedimento, resultando em efeitos subletais na cadeia alimentar (YI, 2011). Em épocas de baixa vazão do canal, pode haver a precipitação e, por conseguinte o depósito das partículas em suspensão, junto ao sedimento de fundo, resultando na alteração das características químicas do sedimento e da qualidade da água. Os sedimentos possuem a característica de dissipar, concentrar, transportar ou liberar os poluentes novamente para a coluna d’água ou biota (YANG, et al, 2012). Por possuir a capacidade de acumular diferentes contaminantes, o sedimento acaba sendo considerado um ótimo indicador para o monitoramento (ARRIBÉRI, et al, 2003; YANG, et al, 2012).

Como os sedimentos são levados pelos rios para outro curso de água ou para o mar, as análises desta matriz em vários pontos de uma região de interesse servem para rastrear fontes de contaminação ou monitorar esses contaminantes, já que estes podem provocar impactos no ecossistema devido as suas toxicidades (HORTELLANI, et al, 2008).

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar os teores dos metais cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb) e zinco (Zn) em amostras de sedimento do canal São Gonçalo, visando a determinação do grau de contaminação deste importante recurso hídrico.

METODOLOGIA

Local de Estudo

As amostras foram obtidas em cinco pontos distribuídos ao longo do percurso do canal São Gonçalo, acompanhando seu percurso junto à zona urbana de Pelotas até a chegada ao Saco do Laranjal – Laguna dos Patos. A amostragem foi realizada nos períodos de inverno (setembro) de 2011 e de verão (março) de 2012. A Figura 1 indica a localização dos pontos georreferenciados a seguir:

- P1- Barra do Laranjal (s: 31°47.375' e w: 052°12.965') – Chegada do canal, ao ambiente estuarino, local considerado área de preservação, com uma pequena comunidade pesqueira.
- P2- Chegada do Arroio Pelotas (s: 31°46.438' e w: 052°16.780') – Curso d'água que atravessa grande parte da zona urbana e rural do município de Pelotas/RS, cortando a rodovia federal BR 116.
- P3- Chegada do canal do Pepino (s: 31°46.949' e w: 052°19.500') - Um dos principais canais do município. Local destinado à drenagem de grande parte dos efluentes e sistema pluvial da cidade, desaguando no canal São Gonçalo.
- P4- Quadrado (s: 31°47.469' e w: 052°21.098') – Local destinado à atracação de barcos pesqueiros, servindo como atual área de laser, apresentando baixas turbulências.
- P5- Chegada do canal Santa Bárbara (s: 31°47.403' e w: 052°20.962') – Recurso hídrico localizado na zona urbana, desembocando no canal São Gonçalo com alto nível de poluentes decorrentes de despejos domiciliares.

Por meio dos cursos de água o sedimento pode ser arrastado pela correnteza para locais diferentes, para que se consiga obter um monitoramento mais eficaz dos contaminantes é necessário que se realize análises da matriz em diversificados pontos da região de interesse. Os locais escolhidos para a coleta foram escolhidos por serem possíveis pontos de entrada dos contaminantes. Todos os pontos foram georreferenciados com o auxílio de um GPS (Global Positioning System) modelo GARMIN Etrex Vista® H.

Coleta e Preparo das Amostras

A amostragem foi realizada com o auxílio de uma draga de aço inoxidável do tipo “Van Veen” (MOZETO, 2007). Coletou-se o sedimento superficial (0-5 cm de profundidade), o qual foi retirado da parte central da draga, a fim de se evitar o uso de amostra contaminada pelo metal da draga. Após, se armazenou em frascos de polietileno descontaminados, os quais foram acondicionados sob refrigeração à $\pm 4^{\circ}\text{C}$ e transportados até o laboratório.

As amostras para o tratamento químico foram secas em estufa a 60°C pelo período de 48 horas. Por conseguinte, foi realizada a maceração com gral e pistilo, seguido por peneiramento. A fração $< 63 \mu\text{m}$ foi utilizada para o procedimento de extração.

Realizou-se determinações do potencial hidrogênionico com o uso de um pHmetro (Lutron modelo PH-206) e condutividade elétrica por meio de um condutivímetro (Instrutherm modelo CD-830) na água, *in situ*, durante a amostragem.

Caracterização das Amostras

A matéria orgânica foi quantificada pelo método de perda de peso por meio da avaliação indireta de perda de voláteis a 550°C por 4 horas (APHA, 2008). A análise de umidade foi realizada por método gravimétrico com cerca de 20g de amostra e secagem em estufa a 105°C até peso constante (APHA, 2008). A granulometria foi determinada através do método padrão de peneiras descrito por Suguiu (1973).

Digestão Pseudototal

Pesou-se cerca de 2 g de cada sedimento em triplicata. Logo se adicionou 8 mL de água régia 50% (3:1 HCl:HNO₃) e 1 mL de HClO₄, aquecendo-se por 30min a 90°C em Banho-Maria (HORTELLANI, et al, 2005). Este método de extração é considerado uma digestão pseudototal extraindo metais que possam vir a ser biodisponíveis não dissolvendo silicatos (U.S.EPA, 2012). As soluções obtidas de cada fração foram filtradas e avolumadas a 25,0 mL com água de Milli-Q. Todas as extrações foram acompanhadas por análises em paralelo de brancos.

Material, Soluções e Reagentes

Todos os materiais utilizados no tratamento e armazenamento das amostras foram descontaminadas em uma solução de HNO₃ a 10% (v/v), por 24 horas, secas em estufa a 105°C, segundo metodologia padrão (TEÓDULO, et al, 2004).

As curvas de calibração foram preparadas a partir da diluição de soluções padrões da marca Titrisol® Merck de 1000 mg L⁻¹ de cada metal analisado. A faixa de concentração dos padrões utilizada foi de 0,2 a 4 mg L⁻¹ para todos os analitos. Os padrões sofreram o mesmo tratamento das amostras para manter a proporcionalidade entre o sinal analítico e a concentração. Os ácidos HCl, HClO₄ e HNO₃ utilizados nas análises foram todos de grau analítico.

Fez-se uso do material de referência certificado para solo e sedimento, Natural Matrix Certified Reference – Materials metals on soil/sediment #4 (NMCR#4), obtido da Ultra Scientific Analytical Solutions, para a validação e estudo de recuperação do método analítico.

Instrumentação

Os extratos foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica por chama em um espectrofotômetro da marca PerkinElmer AAnalyst 200, as condições operacionais utilizadas no equipamento de absorção atômica estão especificadas na Tabela 1.

Tabela 01: Condições operacionais utilizadas no espectrofotômetro de absorção atômica para a análise dos metais.

| Elemento | Comprimento de onda (nm) | Fenda (nm) | Gás combustível |
|----------|--------------------------|------------|----------------------------|
| Cd | 228.8 | 1.8/0.5 | Ar-acetileno |
| Cr | 357.9 | 1.8/0.2 | N ₂ O-acetileno |
| Cu | 324.7 | 1.8/0.5 | Ar-acetileno |
| Pb | 217.0 | 1.8/1.0 | Ar-acetileno |
| Zn | 213.9 | 1.8/0.5 | Ar-acetileno |

Através de cinco leituras do branco calcularam-se os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), usando a soma da média do sinal do branco mais três vezes o seu desvio padrão para o LD, enquanto que o LQ foi obtido pela soma da média do sinal do branco mais dez vezes seu desvio padrão (IUPAC, 1997).

Tratamento Estatístico

Aplicou-se o Teste-t com a finalidade de comparar as médias das concentrações dos metais estudados. Para o mesmo se considerou o nível de significância de 5%, conforme (MARTIN, 2012). Foram

avaliadas diferenças dos níveis de metais tóxicos entre os períodos de coleta (inverno e verão) bem como entre os pontos estudados. Este estudo foi realizado com o auxílio da ferramenta de análise de dados do software Excel 2010 e com um assistente estatístico, *Assistat 7.6 Beta*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparando-se as épocas utilizadas para análise se verificou que há diferenças significativas no canal São Gonçalo, em função das estações estudadas. Deve-se considerar que a água do canal São Gonçalo no período de inverno se encontrava como água doce, porém no verão o líquido estava classificado como salina/salobra. Conforme a classificação do CONAMA, Resolução N° 357/2005, em ambos os períodos este recurso hídrico é considerado água classe 2.

Os resultados das análises dos parâmetros físico-químicos estão contidos na Tabela 2. Nos dois momentos o potencial hidrogênico (pH) se manteve em torno de sete. A determinação do pH na água é de extrema importância, pois influencia na precipitação, mobilidade e biodisponibilidade dos íons metálicos. Quando o valor deste parâmetro está elevado reduz a solubilidade dos metais na água, havendo precipitação dos mesmos (QIAN, et al, 2012). As medidas de condutividade elétrica da água revelaram valores diferenciados entre as épocas de coleta. Apesar de não existirem padrões legais de qualidade de água para a condutividade elétrica, indica-se que os pontos um e cinco na primeira coleta, se tratando de água doce, são ambientes impactados já que demonstraram valores maiores que $100\mu\text{S cm}^{-1}$ (SARAIVA, et al, 2009). No entanto, isto não se aplica para água salina/salobra, porque a salinidade aumenta, influenciando diretamente na condutividade. Esta suba se justifica pela mudança de fluxo do canal São Gonçalo, o que permite a entrada de água salgada da Laguna dos Patos.

Uma considerável parcela dos poluentes como os metais pesados, é adsorvida, floculada ou precipitada nos sedimentos de zonas estuarinas (ZHÃO, et al, 2012). Estes tendem a se aderir às partículas orgânicas e mais finas do sedimento. Justifica-se assim a importância das análises de caracterização da matriz em estudo, indicando a presença dos contaminantes.

Na Tabela 2, são fornecidos os valores médios encontrados para a matéria orgânica total e para a umidade do sedimento, adquiridos nos dois períodos de amostragem. Através destes se verifica que no primeiro ciclo de amostragem o ponto um (P1) apresentou maior valor para ambas as caracterizações. No segundo período de amostragem os maiores teores foram observados nos pontos um (P1) e dois (P2) para matéria orgânica e umidade, respectivamente. Durante o verão os níveis de matéria orgânica se mostraram mais elevados, isto ocorre por ser uma época com pouca incidência de chuvas reduzindo a vazão e por consequência, maior depósito de matéria orgânica. A matéria orgânica se apresenta como fase complexadora de metais pesados (U.S.EPA, 2005), assim, quanto maior o teor da matéria orgânica, maior a possibilidade de contaminação ambiental.

Tabela 02: Valores de pH e condutividade elétrica da água, teores de matéria orgânica e de umidade do sedimento. Todas as análises com seus respectivos desvios padrão (SD), em ambos os períodos de coleta.

| Local | pH \pm SD | Condutividade (μ S/cm) \pm SD | Matéria Orgânica (%) \pm SD | Umidade (%) \pm SD |
|---------------------------|-----------------|--------------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| PERÍODO DE INVERNO | | | | |
| P1 | 7.40 \pm 0.03 | 113.30 \pm 0.06 | 8.64 \pm 0.04 | 75.52 \pm 0.18 |
| P2 | 7.54 \pm 0.05 | 89.71 \pm 0.03 | 0.24 \pm 0.02 | 18.11 \pm 0.89 |
| P3 | 7.67 \pm 0.20 | 96.62 \pm 0.07 | 0.60 \pm 0.03 | 23.64 \pm 0.83 |
| P4 | 7.74 \pm 0.23 | 95.41 \pm 0.10 | 6.96 \pm 0.09 | 69.34 \pm 0.15 |
| P5 | 7.07 \pm 0.09 | 286.30 \pm 0.13 | 7.10 \pm 0.07 | 71.29 \pm 0.17 |
| PERÍODO DE VERÃO | | | | |
| P1 | 7.57 \pm 0.02 | 13510.0 \pm 0.04 | 14.20 \pm 0.10 | 83.77 \pm 0.31 |
| P2 | 7.52 \pm 0.06 | 12620.0 \pm 0.14 | 12.87 \pm 0.01 | 86.99 \pm 0.11 |
| P3 | 7.50 \pm 0.15 | 13910.0 \pm 0.06 | 13.62 \pm 0.09 | 86.96 \pm 0.14 |
| P4 | 7.66 \pm 0.14 | 13060.0 \pm 0.07 | 7.46 \pm 0.01 | 71.98 \pm 0.26 |
| P5 | 7.12 \pm 0.09 | 17056.0 \pm 0.03 | 4.44 \pm 0.02 | 33.85 \pm 0.48 |

Através da análise granulométrica foi possível caracterizar a dimensão das partículas do sedimento, conforme demonstra a Tabela 3. A fração mais fina do sedimento – silte/argila – tende a possuir a maior concentração de contaminantes, já que estas apresentam maior área superficial de contato (COTTA, 2006). No período de inverno os pontos extremos, ou seja, o ponto um (P1), e o ponto cinco (P5) juntamente com o quatro (P4) apresentaram o sedimento com maior teor de finos. Já os pontos intermediários (P2) e (P3) demonstraram uma maior lixiviação, isso pode ser explicado pela maior correnteza na desembocadura dos afluentes no canal, podendo provocar um deslocamento das partículas mais finas, tornando o sedimento com maior granulometria. Já no segundo período, o de verão, o ponto cinco (P5) apresenta maior teor de finos, de forma geral ocorreu um enriquecimento de finos para todos os pontos com exceção dos pontos um e quatro.

É possível observar que existe uma relação entre os teores de finos e o teor de matéria orgânica e umidade, ou seja, quanto maior o teor de finos maior são os espaços intersticiais, onde a água encontra-se dispersa.

Tabela 03: Distribuição granulométrica (%) para cada ponto, em ambas as amostragens.

| Local | Grão (2.00 mm) | Areia muito grossa (1.00 mm) | Areia grossa (500 μ m) | Areia média (250 μ m) | Areia fina (125 μ m) | Areia muito fina (63 μ m) | Fundo (< 63 μ m) |
|---------------------------|----------------|------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------|----------------------|
| PERÍODO DE INVERNO | | | | | | | |
| P1 | 8.68 | 14.83 | 8.46 | 16.44 | 19.67 | 10.96 | 20.96 |
| P2 | 1.99 | 9.29 | 42.19 | 41.27 | 3.60 | 0.77 | 0.89 |
| P3 | 42.31 | 44.80 | 8.80 | 2.18 | 0.89 | 0.19 | 0.83 |
| P4 | 0 | 0 | 4.38 | 30.01 | 26.57 | 16.20 | 22.84 |
| P5 | 0.80 | 8.25 | 24.64 | 10.22 | 9.03 | 22.08 | 24.98 |
| PERÍODO DE VERÃO | | | | | | | |
| P1 | 4.05 | 14.96 | 26.50 | 17.95 | 13.80 | 10.20 | 12.54 |
| P2 | 1.15 | 7.35 | 21.39 | 23.99 | 17.40 | 11.69 | 17.03 |
| P3 | 0.63 | 6.58 | 19.31 | 22.72 | 19.16 | 19.48 | 12.12 |
| P4 | 0 | 0 | 7.58 | 13.83 | 58.51 | 11.44 | 8.64 |
| P5 | 0.88 | 1.70 | 10.91 | 31.55 | 12.67 | 15.35 | 26.94 |

Os níveis de metais tóxicos monitorados juntamente com os desvios padrões (SD) são apresentadas na Figura 2, em mg kg⁻¹ em base seca. Estes metais pesados também foram detectados por outros pesquisadores, conforme Tabela 4. O cádmio foi o único metal que não foi detectado em nenhum ponto

estudado. Seus valores ficaram abaixo do limite de detecção. Observa-se de forma geral que o zinco é o elemento majoritário, e o cromo foi encontrado em menores concentrações. O nível mínimo de metal encontrado nas amostras foi de cromo, enquanto que o maior valor se deteve ao chumbo, tanto no inverno como no verão. Os resultados demonstram que o sedimento possui níveis de contaminação por elemento-traço, provocados por ações antrópicas ou pela própria geologia da região (HARTMANN, 1990).

Revela-se que em ambos os períodos de coleta o ponto cinco (P5) – chegada do canal Santa Bárbara – apresentou destaque quando se trata de contaminantes como o chumbo e o zinco, estando em acordo com o teor de finos. A chegada do canal do Pepino (P3), é caracterizado pela entrada dos quatro metais detectados, tanto no inverno como no verão, no entanto há uma redução em relação a segunda coleta quando comparada á primeira. Esta contaminação talvez seja justificada por este servir de canal para despejo de detritos urbanos e esgotamento residencial, além de receber o “runoff” da área urbana que atravessa.

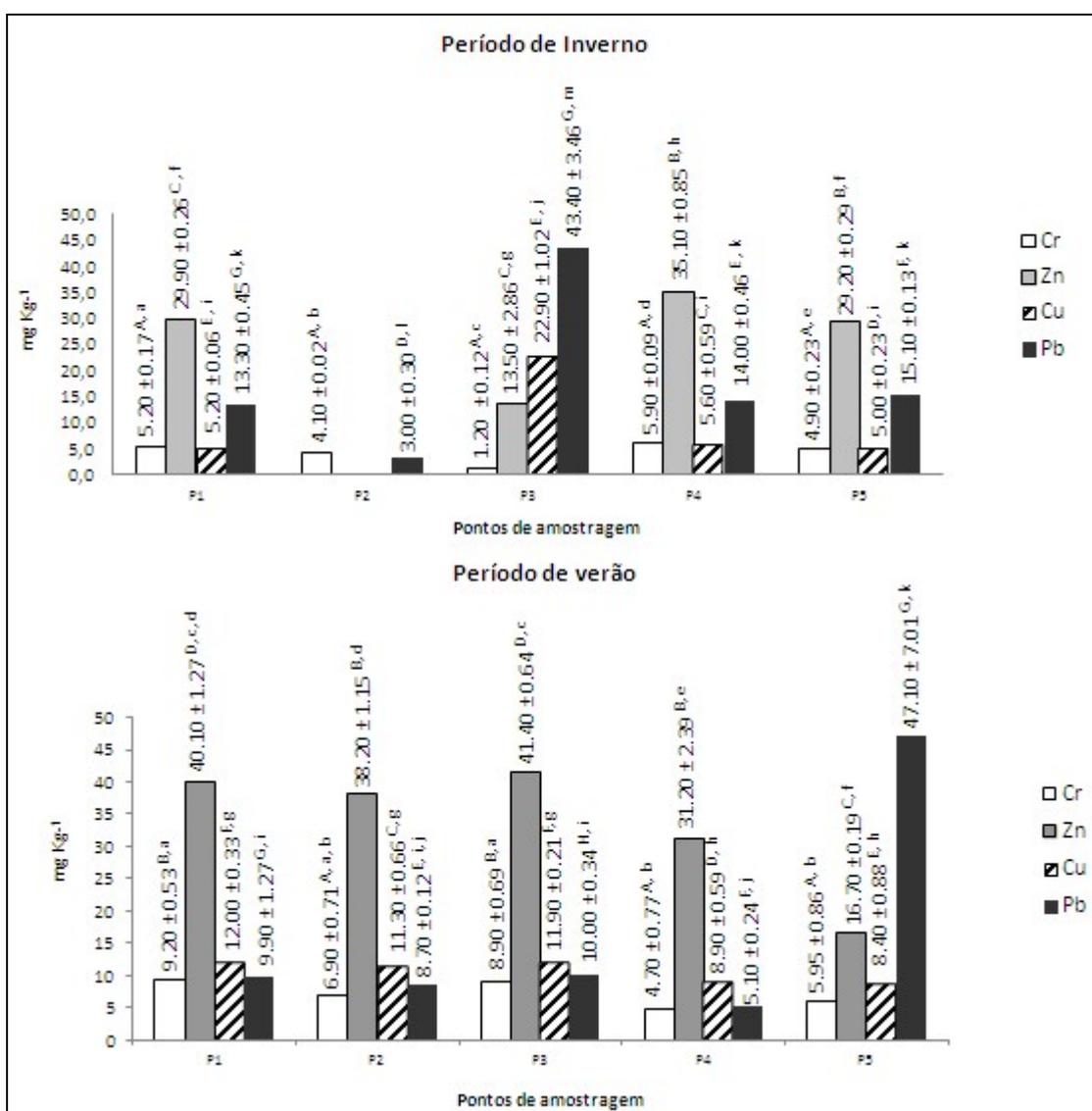


Figura 01: Concentração de metais encontrados no sedimento do canal São Gonçalo nos correspondentes períodos de coleta, com seus respectivos desvios padrões.

Letras maiúsculas = Letras diferentes há diferença significativa de 5% para cada metal entre os pontos e períodos de coleta, letras iguais não há diferença significativa para cada metal entre os pontos e períodos; **Letras minúsculas** = Letras diferentes há diferença significativa para cada metal entre os pontos no mesmo período de coleta, letras iguais não apresentam diferença significativa de 5% entre os pontos no mesmo período de coleta.

A Figura 1 sugere que as baixas concentrações de poluentes no ponto dois (P2) ocorra, por que no inverno ocorrem mais períodos de chuva ocasionando um local de maior turbulência, e, por conseguinte arraste dos elementos-traço para outras áreas. Enquanto que no verão há diminuição da vazão, justificando o aumento nos teores dos contaminantes. Neste ponto apenas o cromo e o chumbo foram detectados no inverno, estando de acordo com a granulometria e a matéria orgânica. Indica-se ainda um deslocamento dos contaminantes, do ponto dois (P2) juntamente com os pontos três (P3) e quatro (P4) no sentido da Laguna dos Patos, havendo uma reconcentração no ponto um (P1) quando chega à Barra do Laranjal, local este de preservação ambiental.

Os valores obtidos para o ponto um (P1), quando comparados com resultados apresentados por Betemps & Sanches (2012) no ano anterior para as mesmas épocas de coleta, sugerem que houve um aumento significativo da concentração de zinco. Este aumento pode estar associado às rochas sedimentares, a qual pode ser considerada como a principal fonte deste metal, este então é transportado para diversos cursos d'água sendo adsorvidos às partículas do sedimento (FRIEDRICH, 2004). Dentre os elementos-traço estudados o chumbo e o zinco são os que se destacam em relação aos demais, estando de acordo com resultados expressos por Betemps & Sanches (2012) para a região.

Através das comparações realizadas com os trabalhos indicados na Tabela 4, se observa que todos os pesquisadores encontraram valores semelhantes para o chumbo (SANTOS, et al, 2003; WEBER, et al, 2013). Tanto Santos (2003) como Betemps & Sanches (2012), contemplam áreas de estudo dentro das mesmas características e próximas do canal São Gonçalo. Enquanto que Martin (2012) e Yi (2011) sugerem resultados em concentrações maiores, possivelmente por se tratarem de locais com mais fontes potenciais de poluição.

Tabela 04: Comparação dos resultados com outras referências, concentração dos elementos-traço em ($\text{mg kg}^{-1} \pm \text{SD}$).

| Recurso Hídrico | Local | Concentração ($\text{mg kg}^{-1} \pm \text{SD}$) | | | | Referência |
|------------------|----------------------|--|-------------|--------------|--------------|-----------------------------|
| | | Cr | Cu | Pb | Zn | |
| Rio Lahn | Alemanha | ----- | 41.1 ± 8.9 | 48.5 ± 9.9 | 242.9 ± 57.3 | Martin (2012) |
| Rio Yangtze | China | 96.4 ± 13.7 | 67.4 ± 15.0 | 48.11 ± 13.9 | 190.0 ± 47.4 | Yi (2011) |
| Lagoa Mirim | Brasil | 14.4 ± 3.3 | 12.7 ± 3.4 | 4.4 ± 1.2 | 55.0 ± 17.6 | Santos (2003) |
| Saco do Laranjal | Pelotas (verão) | 4.6 ± 0.35 | ----- | 7.6 ± 0.51 | 5.9 ± 0.87 | Betemps & Sanches (2012) |
| Saco do Laranjal | Pelotas (inverno) | 9.3 ± 0.73 | 6.7 ± 0.58 | 15.6 ± 2.77 | 20.6 ± 0.18 | Betemps & Sanches (2012) |
| Rio dos Sinos | Brasil | 23.1 ± 2.02 | 8.6 ± 1.8 | 13.4 ± 4.4 | 29.1 ± 19.6 | Weber (2012) |

Na Tabela 5, são apresentados os valores do coeficiente de correlação (r^2); o coeficiente angular (a); o coeficiente linear (b); os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), ambos em mg kg^{-1} ; como também o valor acima do qual efeito adverso é esperado (PEL), e o valor abaixo do qual raramente ocorre efeito biológico (TEL), ambos em mg kg^{-1} (CCME EPC – 98E, 1999). Através dos parâmetros de méritos, é possível verificar que o coeficiente de correlação se manteve acima de 0,99, indicando um alto nível de confiabilidade das curvas de calibração.

Tabela 05: Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), ambos em (mg Kg⁻¹), coeficientes angular (a) e linear (b), coeficiente de correlação (r²) das respectivas curvas e os níveis máximos dos analitos permitidos para sedimento.

| Parâmetro | Cd | Cr | Cu | Pb | Zn |
|---|---------|---------|---------|----------|---------|
| PERÍODO INVERNO | | | | | |
| a | 0.0490 | 0.0366 | 0.1302 | 0.03193 | 0.09010 |
| b | 0.00085 | 0.0069 | 0.0142 | 0.00191 | 0.22767 |
| r ² | 0.9980 | 0.9962 | 0.9989 | 0.9985 | 0.9901 |
| LD | 0.52 | 0.11 | 0.28 | 0.29 | 0.40 |
| LQ | 1.74 | 0.36 | 0.95 | 0.97 | 1.34 |
| PERÍODO DE VERÃO | | | | | |
| a | 0.11650 | 0.0168 | 0.00267 | 0.01488 | 0.15524 |
| b | 0.00926 | -0.0001 | 0.06606 | -0.00007 | 0.02032 |
| r ² | 0.9984 | 0.9999 | 0.9990 | 0.9965 | 0.9982 |
| LD | 0.40 | 0.22 | 0.22 | 0.07 | 0.49 |
| LQ | 1.50 | 0.74 | 0.75 | 0.26 | 1.64 |
| LIMITES ESTABELECIDOS (mg Kg⁻¹) | | | | | |
| TEL ^a | 0.6 | 37.3 | 35.7 | 35.0 | 123.0 |
| PEL ^b | 3.5 | 90.0 | 197.0 | 91.3 | 315.0 |
| TEL ^c | 0.7 | 52.3 | 18.7 | 30.2 | 124.0 |
| PEL ^d | 4.2 | 160.0 | 108.0 | 112.0 | 271.0 |

^aTEL threshold effect level. Valor abaixo do qual raramente ocorre efeito biológico (Água doce).

^bPEL probable effect level. Valor acima do qual efeito adverso é esperado (Água doce).

^cTEL threshold effect level. Valor abaixo do qual raramente ocorre efeito biológico (Água salina/salobra).

^dPEL probable effect level. Valor acima do qual efeito adverso é esperado (Água salina/salobra).

Os teores de metais pesados encontrados, ao serem comparados com os índices do guia de qualidade para sedimentos do Canadá (CCME EPC – 98E, 1999), tanto para água doce como para água salina/salobra, indicam que mesmo havendo a presença dos metais pesados na matriz estudada, não há riscos biológicos nem adversos pelos mesmos, com exceção do chumbo nas duas épocas do ano, pois este demonstrou valor maior que o TEL.

Os valores encontrados para o material de referência (NMCR#4 - Ultra scientific – cód: J408) para os cinco metais estão fornecidos na Tabela 6, em mg kg⁻¹, assim como suas respectivas recuperações.

Tabela 06: Níveis certificados e intervalo de confiabilidade do material certificado (NMR#4), teor encontrado, ambos em (mg Kg⁻¹) e seus respectivos desvios padrões e o percentual de recuperação para cada metal.

| Analito | Cd | Cr | Cu | Pb | Zn |
|-----------------------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Valor certificado | 0.82 | 48.1 | 36.4 | 95.3 | 133.5 |
| Intervalo de confiabilidade | ----- | 43.40 – 52.80 | 34.80 – 37.90 | 90.00 – 101.0 | 126.0 – 141.0 |
| Valor encontrado | Nd ^a | 28.30 ± 0.02 | 35.67 ± 0.36 | 94.25 ± 1.34 | 127.56 ± 0.56 |
| Recuperação (%) | Nd | 58.80 | 97.90 | 98.80 | 95.55 |

^aNd. Não detectado.

Os valores apresentados na Tabela 6 demonstram que as recuperações para o material certificado apresentaram-se acima de 90%, com exceção do cromo. Segundo (JESUS, et al, 2004) é considerado aceitável, recuperações entre 75 e 110%. O cromo normalmente não está dentro desta faixa de recuperação, porque geralmente o material não sofre uma digestão total, ou ainda, se deve considerar que este metal pode formar sais refratários na chama, podendo estar intimamente ligado a silicatos que são difíceis de serem solubilizados (HORTELLANI, et al, 2008). Outros autores como Cox (2003), também indicam baixas recuperações para este elemento-traço.

Com base no Teste-t, e significância de 5%, assegura-se que há uma variação na concentração dos analitos de acordo com a época de coleta. Tratando-se da primeira coleta – inverno – houve um aumento da

concentração no ponto três (P3) de cobre e chumbo, enquanto que no ponto cinco (P5) de cobre e zinco. Este aumento ocorre, por se tratar de dois canais importantes que atravessam as áreas urbana e rural da cidade de Pelotas, desembocando no canal São Gonçalo. Na segunda amostragem – verão – houve uma maior concentração no ponto um (P1) de cobre, cromo e zinco, no ponto dois (P2) de cobre, chumbo e zinco, no ponto três (P3) de cromo e zinco, já no ponto quatro (P4) houve maior teor de cobre e no ponto cinco (P5) de chumbo, conforme Figura 2. Este fato, está relacionado por se tratar de uma época mais seca com menor precipitação de chuvas e por consequência menor turbulência dos afluentes (MAGALHÃES, et al, 2010), tendo-se um menor arraste e maior sedimentação e adsorção dos elementos-traço. No entanto, certifica-se que o cromo nos pontos dois, quatro e cinco, o chumbo no ponto um e o zinco no ponto quatro não diferem significativamente, entre as épocas de coleta.

Através das comparações realizadas entre os pontos, no mesmo período, é possível afirmar que para os pontos um e cinco não houve uma diferença significativa entre si, para o cobre, chumbo e zinco detectados no inverno. Apenas para o cromo no inverno, todos os pontos apresentam diferença significativa. O ponto um e o ponto três, no verão, não discordam, considerando todos os elementos-traço.

CONCLUSÃO

Foi possível constatar a influência direta, principalmente da zona urbana, sobre o local em estudo. Sendo que as amostras coletadas, na chegada de canais que cortam a cidade, apresentaram as maiores colaborações em ambas às estações de coleta. Considerando-se a presença dos metais pesados analisados, conclui-se que apenas o cádmio não foi detectado. No entanto, todos os analitos apresentaram valores dentro dos limites estipulados, com exceção do chumbo, o qual oferece risco para o ecossistema aquático. Tais informações devem ser consideradas para tomadas de decisão e gerenciamento para proteção deste importante recurso hídrico.

REFERÊNCIAS

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21 ed. 2008.

ARRIBÉRE, M. A.. Heavy metals in the vicinity of a chlor-alkali factory in the upper Negro River ecosystem, Northern Patagonia, Argentina. **Science of The Total Environment**, v.301, n.3, p.187-203, 2003. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00301-7](http://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00301-7)

BETEMPS, G. R.; FILHO, P. J. S.. Estudo sazonal de metais pesados no sedimento do Saco do Laranjal - Pelotas - RS. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v.7, n.2, p.79-84. 2012. DOI: <http://doi.org/10.5132/jbse.2012.02.012>

CALLIARI, L. J.. Fine grain sediment transport and deposition in the Patos Lagoon–Cassino beach sedimentary system. **Continental Shelf Research**, v.29, n.3, p.515-529, 2009. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.csr.2008.09.019>

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

CONAMA. **Resolução N° 357**: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, p.58-63, 2005.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R.. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v.29, n.1, p.40-45, 2006.

COX, M. E.; PREDA, M.. Trace metal distribution and relation to marine sediment mineralogy, Gulf of Carpentaria, Northern Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v.46, n.12, p.1622-1629, 2003.

- FRIEDRICH, A. C.. **Hidroquímica da Lagoa Mirim-RS**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2004.
- HARTMANN, C.; HARKOT, P. F. C.. Influência do canal São Gonçalo no aporte de sedimentos para o estuário da Laguna dos Patos - RS. **Revista Brasileira de Geociências**, v.20, n.2, p.329-332, 1990.
- HORTELLANI, M. A.. Evaluation of mercury contamination in sediments from Santos - São Vicente Estuarine System, São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.16, n.6, p.1140-1149, 2005.
- HORTELLANI, M. A.. 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. 1997.
- JESUS, H. C.. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória - ES. **Química Nova**, v.27, n.3, p.378-386, 2004.
- LACERDA, L. D.; MARINS, R. V.. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. **Geochemica Brasiliensis**, v.20, n.1, p.120-132, 2006.
- MAGALHÃES, L. C.. Determinação de metais traço no material particulado em suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais. **Química Nova**, v.33, n.3, p.519-523, 2010.
- MARTIN, C. W.. Recent changes in heavy metal contamination at near-channel positions of the Lahn River, central Germany. **Geomorphology**, v.139, n.15, p.452-459, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.geomorph.2011.11.010>
- MOZETO, A. A.. Sedimentos e Particulados Lacustres: Amostragem e Análises Biogeoquímicas. In: BICUDO, C. E. M., BICUDO, D. C.. **Amostragem em Limnologia**. São Carlos: Rima, 2007. p.295-317
- QIAN, Y.. A geochemical study of toxic metal translocation in an urban brownfield wetland. **Environmental Pollution**, v.166, p.23-30, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.02.027>
- SANTOS, I. R.. Metais pesados em sedimento superficial da Lagoa Mirim, fronteira Brasil – Uruguai. **Geochemica Brasiliensis**, v.17, n.1, p.37-47, 2003.
- SARAIVA, V. K.. Avaliação da qualidade de sedimentos - estudo de caso: sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do Rio São Francisco. **Química Nova**, v.32, n.8, p.1995-2002, 2009.
- SUGUIO K.. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: EDUSP, 1973.
- TEÓDULO, M. J. R.. Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e sedimentos de um estuário tropical sob a influência de um complexo industrial portuário, Pernambuco Brasil. **Estudos Geológicos**, v.13, p.23-34, 2004.
- U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3051A, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. U.S.EPA., 2012.
- U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. **Procedure for the derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc)**. Office of Research and Development. Washington, 2005.
- WEBER, P.. Metals in the water, sediment, and tissues of two fish species from different trophic levels in a subtropical Brazilian river. **Microchemical Journal**, v.106, p.61-66, 2013. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.004>
- YANG, Y.; et al. Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent shelf. **Marine Pollution Bulletin**, v.64, n.9, p.1947-1955, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.04.024>
- YI, Y.; YANG, Z.; ZHANG, S.. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. **Environmental Pollution**, v.159, n.10, p.2575-2585, 2011. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.06.011>
- ZHAO, W.; et al. Baseline of Pollution of Heavy Metals and Physico-chemical Parameters in Surface Sediments from Quanzhou Bay, China, in 2006-2007. **Procedia Environmental Sciences**, v.12, p.421-431, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.01.299>