

QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTOS POR ICP-OES NA BACIA DO RIO PIRAPÓ

*Rian Richard Santos de Farias¹, Rhana Keterly Facina², Vitor Andreo Nogueira³, Laura
Mardigan⁴, Maria de los Angeles Perez Lizama⁵, José Eduardo Gonçalves⁶*

¹Acadêmico do Curso de Biomedicina, Campus Maringá/PR, Universidade Cesumar - UNICESUMAR. Programa Voluntário de Iniciação Científica (PVIC/UniCesumar). rianricharrdfarias@outlook.com

²Acadêmica do Curso de Farmácia, Campus Maringá/PR, Universidade Cesumar – UNICESUMAR.

³Acadêmica do Curso de Farmácia, Campus Maringá/PR, Universidade Cesumar – UNICESUMAR.

⁴Pesquisadora do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI, Maringá/PR. mardiganlaura@gmail.com

⁵Co-orientadora, Doutora, Docente no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas - PPGTL, Campus Maringá/PR, Universidade Cesumar- UNICESUMAR.

⁶Orientador, Doutor, Docente no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas - PPGTL, Campus Maringá/PR, Universidade Cesumar- UNICESUMAR.

RESUMO

O nível de interferência antrópica nos leitos das bacias hidrográficas tem sido tema importante durante as últimas décadas, uma vez que a ação do homem sobre a natureza, por vezes, se faz prejudicial para o ecossistema. Assim sendo, para averiguação do nível de perturbação ecológica pela contaminação por metais, principalmente, metais pesados na Bacia Hidrográfica do rio Pirapó, foi realizado a quantificação dos seguintes metais Al, As, Hg, Zn, Pb, Cd, Ni, Co, Mn, Fe, Cr, Cu através da espectrofotometria de emissão óptica empregando plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-OES). A coleta dos sedimentos do rio Pirapó foi realizado em três pontos distintos (Ponto 1: próximo a nascente; Ponto 2: ponto intermediário próximo à estação de captação de água de abastecimento público da cidade de Maringá; Ponto 3 a jusante do município de Maringá-PR) por meio do coletor tipo Ambühl e Bühler com uma profundidade de 10 cm, lançados duas vezes em cada ponto, sendo armazenados em potes previamente esterilizados e congeladas para as análises. Essas amostras foram homogeneizadas, secas, peneiradas e trituradas. A extração foi realizada por digestão ácida, seguida de digestão básica e ressuspensão em ácido nítrico 5% e filtração em um balão de 100 mL completando o volume com água destilada. Os resultados demonstraram níveis significativos dos elementos Cu, Fe, Al, Mn, Ni, Pb, Zn e Cr nos três pontos de coleta (P1, P2 e P3), configurando uma potencial toxicidade a ictiofauna do Rio Pirapó e também para a população do norte do Paraná abastecida pelo mesmo.

PALAVRAS-CHAVE: Rio Pirapó; Espectrofotometria; Biomonitoramento.

1 INTRODUÇÃO

Com o passar dos tempos alguns eventos da evolução humana como a descoberta do fogo, o desenvolvimento da agricultura, a revolução industrial e a formação de uma sociedade de consumo levaram ao surgimento das grandes cidades.

Paralelamente ao incremento do consumo há maior geração de resíduos sólidos em uma circunstância proporcional. No Brasil, em termos percentuais, a geração *per capita* de resíduos sólidos tem crescido mais do que a população (CAMPOS, 2012). Em complemento, não é apenas a geração de resíduos que provoca efeitos deletérios à biosfera, uma vez que o manejo inapropriado destes se faz um grande colaborador no processo de poluição.

Embora a poluição dos mananciais na área urbana possa ocorrer de diversas formas, Odum (1988) e Ricklefs (1996) acreditam que a cidade seja a maior fonte de agressão ambiental. Isto porque, com o crescimento das grandes metrópoles, os impactos à natureza vão se tornando cada vez mais evidentes pelas alterações ambientais das superfícies e produção de resíduos sólidos; deterioração da qualidade de água pelo uso nas atividades cotidianas, e lançamento de lixo, esgoto e águas pluviais nos corpos receptores.

Este tipo de perturbação ecológica, oriunda da ação do homem, é conhecida como efeito antropogênico. Assim, as técnicas de biomonitoramento, relativos à determinação de

metais, devem ser capazes de diferenciar as variações naturais da ação antrópica, afim de permitir a criação de políticas públicas e ações de controle direcionadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo é a Bacia Hidrográfica do Pirapó que possui uma área total de 5.098,10 km² e uma população de, aproximadamente, 500.000 habitantes.

Os pontos de amostragem do presente trabalho foram distribuídos ao longo do rio Pirapó de acordo com o nível de interferência antrópica. O ponto a montante é localizado nas cabeceiras do rio Pirapó, na cidade de Apucarana (Ponto 1). É o local mais preservado, com mata ciliar estabelecida e boa cobertura vegetal. O ponto intermediário (Ponto 2) situado em Maringá, antes da captação de água para o abastecimento público, apresenta agricultura intensiva e atividade industrial nas proximidades das margens (mata ciliar bastante degradada). O ponto a jusante está situado em Maringá, com mata menos densa nas margens e menor influência agrícola, mas com influência dos lançamentos de efluentes da estação de tratamento de esgoto municipal e de indústrias próximas (Ponto 3).

As amostras de sedimentos foram obtidas nos períodos de agosto de 2020 à março de 2021, nos pontos de coletas pré-estabelecidos na bacia do rio Pirapó.

As amostras foram coletadas apenas nos primeiros 10 cm da coluna sedimentar. Esta profundidade foi escolhida, pois segundo Mosca (2004), acredita-se que, caso exista contaminação, ela é relativamente recente e corresponde à história de ocupação da área. A coleta dos sedimentos foi realizada nos respectivos pontos de coleta manualmente, utilizando um coletor tipo Ambhül e Bühler (Ambhül & Bühler 1975), com tubo de acrílico de 7,2 cm de diâmetro, sendo lançado duas vezes em cada ponto, coletando 2 Kg de sedimento e transferidos para frascos plásticos previamente lavados com HNO₃ 10%. Após a coleta, as amostras foram mantidas em gelo e transportadas para o Laboratório Interdisciplinar de Análises Biológicas e Químicas – LIABQ para serem armazenados em freezer para posterior procedimento de extração e análise (ALLEN *et al.* 1993; MOZETO 2006).

No laboratório os sedimentos foram homogeneizados, secos em estufa a 40°C até massa constante e pulverizados com a utilização de almofariz e pistilo de porcelana. Na sequência, as amostras foram peneiradas com a utilização de um agitador de peneiras eletromagnético e peneira granulométrica de malha 0,062 mm, as fases de maior granulometria como cascalhos e areia foram descartadas. As amostras de sedimento peneirado foram acondicionadas em sacos plásticos até o momento da extração dos metais. O tratamento preliminar e acondicionamento das amostras foram realizados seguindo os procedimentos citados por Nogueira & Souza (2005).

Todos os padrões, solventes e reagentes utilizados no trabalho foram de grau analítico ou adequados ao método espectrofotométrico. Todas as soluções aquosas utilizadas neste estudo foram preparadas com água deionizada obtida a partir de um sistema de ultra purificação (Milli-Q a 18,0 MΩ cm⁻¹).

Para análise de metais, foi realizado uma digestão ácida, onde consistiu em 10 gramas de amostra digeridas com 30 mL de água régia, após a evaporação foi adicionado 10 mL de NaOH (digestão básica), seguido de ressuspensão em água deionizada e filtração em um balão de 100 mL completando o volume com água destilada.

As leituras das concentrações dos metais foram realizadas no Espectrofotômetro de emissão óptica empregando plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-OES). E para a análise foi preparado uma curva de calibração com os respectivos metais de interesse (Al, As, Hg, Zn, Pb, Cd, Ni, Co, Mn, Fe, Cr, Cu) nas seguintes concentrações: 0,01 ppm, 0,05 ppm, 0,5 ppm, 0,8 ppm e 1 ppm a partir de um padrão puro de cada metal analisado. Para a análise foi utilizado uma solução aquosa com 5 % de ácido nítrico como branco.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sedimentos coletados de três pontos distintos ao longo do curso do Rio Pirapó-PR foram analisados quanto a presença de uma série de metais e semimetais: Al, As, Hg, Zn, Pb, Cd, Ni, Co, Mn, Fe, Cr e Cu, como descrito no Gráfico 1, onde os valores de As, Hg e Cd foram omitidos, pois não foi identificada a presença destes elementos nas amostras analisadas.

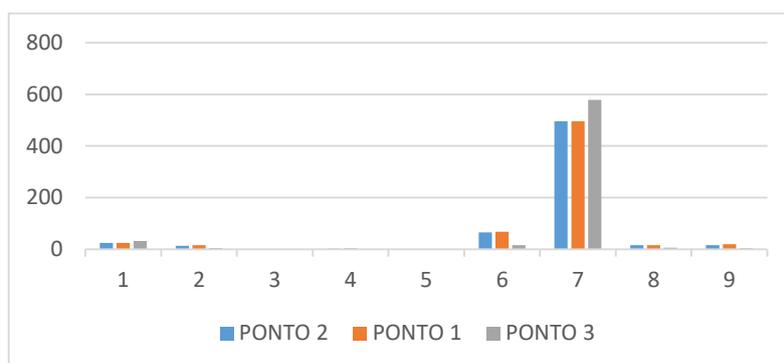


Gráfico 1: Níveis detectáveis de metais em sedimentos nos pontos P1, P2 e P3 do Rio Pirapó, 2021.

Nota: No eixo x (horizontal) estão representados os seguintes metais e semimetais: Al (1), Zn (2), Pb (3), Ni (4), Co (5), Mn (6), Fe (7), Cr (8) e Cu (9). No eixo y (vertical) estão plotados os dados equivalentes as concentrações de metais analisados.

Fonte: Elaborado pelos autores com base em Levin, Fox e Forde, 2012.

De acordo com os dados obtidos para sedimentos (Tabela 1), a quantificação pela técnica de ICP-OES permitiu identificar níveis alterados nos três pontos (P1, P2 e P3) para os elementos: Cu, Fe, Al, Mn, Ni, Pb, Zn e Cr. Enquanto para o cobalto (Co) houve alteração apenas nos pontos 1 e 2 de amostragem.

Tabela 1: Concentração (mg.L⁻¹) de metais e semimetais presentes em músculo e brânquias de peixes amostrados nos pontos 1, 2 e 3 do Rio Pirapó-PR, 2021.

| Elementos | Sedimento (mg L ⁻¹) | | | Valor máximo (mg L ⁻¹)* |
|-----------|---------------------------------|----------|----------|-------------------------------------|
| | P1 | P2 | P3 | |
| Cu | 18,9096 | 15,9807 | 3,6777 | 0,013 |
| Fe | 495,2698 | 496,2851 | 578,3297 | 5,0 |
| Al | 24,4459 | 24,2168 | 31,6309 | 0,2 |
| Mn | 67,7066 | 65,1758 | 15,8274 | 0,5 |
| Co | 1,2612 | 1,1638 | N.D | 0,2 |
| Ni | 2,9244 | 2,4867 | 0,7849 | 0,025 |
| Cd | N.D | N.D | N.D | 0,01 |
| Pb | 0,6611 | 0,6228 | 0,4249 | 0,033 |
| Zn | 15,9193 | 13,3388 | 3,8678 | 0,025 |
| Cr | 15,3646 | 15,3736 | 5,1143 | 0,05 |
| Hg | N.D | N.D | N.D | 0,002 |
| As | N.D | N.D | N.D | 0,033 |

Nota:*Resolução CONAMA Nº 357/2005. (N.D) níveis não detectáveis; (P1) ponto um; (P2) ponto dois; (P3) ponto três; (ppm) parte por milhão.

Fonte: Elaborada pelos autores com base em Pompêo *et al.*, 2013

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados, foi possível observar que os métodos de detecção de metais em sedimentos são de suma importância para o monitoramento ambiental nos leitos superficiais, possibilitando investigar níveis tóxicos de determinados elementos.

Neste estudo, verificou-se concentrações elevadas para os elementos Cu, Fe, Al, Mn, Ni, Pb, Zn e Cr em todos os três pontos (P1, P2 e P3), evidenciando uma distribuição equitativa da ação antrópica em todo o curso do rio. Entretanto, estudos mais aprofundados quanto a biodisponibilidade, são necessários para averiguação do potencial tóxico de tais metais e semimetais.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, B. C. D. de; CARAM, R. Análise ambiental: estudo bioclimático urbano em centro histórico. **Ambiente & Sociedade**, 9(1), 149–167, 2006. Doi:10.1590/s1414-753x2006000100008.

CAMPOS, H. K. T. Renda e evolução da geração per capita de resíduos sólidos no Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 17(2), 171–180, 2012. Doi:10.1590/s1413-41522012000200006.

MUCELIN, Carlos Alberto; BELLINI, Marta. Garbage and perceptible environmental impacts in urban ecosystem. **Sociedade & Natureza**, Uberlândia-PR, 20 (1): 111-124, jun. 2008.

ODUM, E. P. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1988.

RICKLEFS, R. E. **A economia da natureza**. 3. ed. Tradução de Cecília Bueno. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996.

MARTINEZ, Maurílio *et al.* SL index as indicator of anomalies in the longitudinal profile of Pirapó River. **Geosciences= Geociências**, v. 30, n. 1, p. 63-76, 2011.

MOSCA, A. A. O. Diagnóstico sócio-ambiental da bacia do Ribeirão Samambaia: Catalão (GO). Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão, Bacharelado em Geografia, Catalão-GO, 2004. Monografia, 92p.

BÜHRER, Heinrich; AMBÜHL, Heinz. Die Einleitung von gereinigtem Abwasser in Seen. **Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie**, v. 37, n. 2, p. 347-369, 1975.

ALLEN H., FU G., DENG B. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, p. 1441- 1453, 1993.

SILVÉRIO P.F., NASCIMENTO M.R.L., MOZETO A.A. 2006. Valores-guia de qualidade de sedimentos de ambientes aquáticos continentais e valores de referência de metais e metaloides em sedimentos. *In*: MOZETO A. A.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. (eds.). **Projeto Qualised**: métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos, Cubo Multimídia, 224 p.

GORAYEB, Adryane *et al.* Aspectos geoambientais, condições de uso e ocupação do solo e níveis de desmatamento da bacia hidrográfica do rio Curu, Ceará-Brasil. **GEOGRAFIA (Londrina)**, v. 14, n. 2, p. 85-106, 2005.