



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DATECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

**ANÁLISE DE METAIS BIODISPONÍVEIS EM SEDIMENTOS NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO TEGA - RS**

MICHELE SCHMITZ

Caxias do Sul
2017



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS AMBIENTAIS

MICHELE SCHMITZ

**ANÁLISE DE METAIS BIODISPONÍVEIS EM SEDIMENTOS NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO TEGA - RS**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais da Universidade de Caxias do Sul, como requisito parcial para a obtenção de grau de mestre em Engenharia e Ciências Ambientais, orientado pela Profa. Dra. Vania Elisabete Schneider e coorientado pelo Prof. Dr. Marcelo Giovanela.

Caxias do Sul
2017

S355a Schmitz, Michele

Análise de metais biodisponíveis em sedimentos na bacia hidrográfica do Rio Tega - RS / Michele Schmitz. – 2017.

107 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientação: Vânia Elisabete Schneider.

Coorientação: Marcelo Giovanela.

1. Metais biodisponíveis. 2. Sedimentos. 3. Qualidade da água. 4. Diagnóstico ambiental. I. Schneider, Vânia Elisabete, orient. II. Giovanela, Marcelo, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**“ANÁLISE DE METAIS BIODISPONÍVEIS EM SEDIMENTOS NA
BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TEGA – RS.”**

Michele Schmitz

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia e Ciências Ambientais, Área de Concentração: Gestão e Tecnologia Ambiental.

Caxias do Sul, 22 de fevereiro de 2017.

Banca Examinadora:

Dra. Vania Elisabete Schneider
Orientadora
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Marcelo Giovanela
Coorientador
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Juliano Rodrigues Gimenez
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Sidnei Moura da Silva
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Ludmilson Abritta Mendes
Universidade Federal de Sergipe

AGRADECIMENTOS

À equipe do Instituto de Saneamento Ambiental (ISAM) da Universidade de Caxias do Sul: bolsistas, técnicos e demais pesquisadores, por todo o auxílio prestado. Em especial, agradeço à Fernanda Glaeser por ter me acompanhado e auxiliado diretamente nessa jornada.

Aos professores orientadores, pela paciência, ensinamentos e conhecimentos transmitidos.

Às equipes dos laboratórios de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM), Laboratório de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (LATAM) e do Laboratório de Engenharia e Ciências Ambientais (LECA), pelo auxílio na realização das análises laboratoriais. Em especial, à Jocelene Soares, pela amizade, auxílio prestado e por compartilhar de seus conhecimentos técnicos.

À Secretaria de Meio Ambiente (SEMA) de Caxias do Sul, pela parceria e apoio para a realização deste trabalho.

Aos colegas do PPGE CAM, pela parceria e coleguismo.

À Lisiane Weck e sua família, por terem me acolhido inúmeras vezes em Caxias do Sul com tanto carinho.

À minha família, que sempre me incentivou na minha caminhada.

Enfim, agradeço a todos que me auxiliaram e apoiaram na realização deste trabalho.

Gratidão pela vida!

RESUMO

As atividades antrópicas impactam de forma significativa os recursos hídricos, especialmente devido ao lançamento de efluentes domésticos e industriais. Os sedimentos constituem o principal compartimento de acumulação de poluentes, particularmente os metais como o chumbo (Pb), o cádmio (Cd), o cromo (Cr), o zinco (Zn) e o cobre (Cu). A persistência ambiental, a toxicidade e a capacidade de bioacumulação e biomagnificação em cadeias alimentares destes poluentes despertam especial interesse no que tange aos diagnósticos ambientais e aos sistemas de gestão de recursos hídricos. O presente estudo objetivou avaliar de forma integrada o comportamento de um corpo hídrico por meio da análise de metais biodisponíveis em sedimentos e na coluna d'água de amostras oriundas de 5 pontos de amostragem da bacia hidrográfica do Rio Tega (RS) visando contribuir para o desenvolvimento de estudos de diagnóstico ambiental e o avanço do conhecimento acadêmico no Brasil acerca do tema. Foram realizadas 5 campanhas de amostragem envolvendo análises “in loco” e laboratoriais da qualidade da água utilizando-se métodos padronizados pelo *Standard Methods*. Os compostos metálicos em sedimentos foram analisados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e nas amostras de água por absorção atômica. Os resultados obtidos evidenciam, para os metais estudados, concentrações maiores para as amostras de sedimentos em comparação às amostras de água superficial, especialmente para Cu, Ni, Zn e Cr, que apresentaram também concentrações superiores aos níveis de efeito provável (*Probable Effects Level*) – PEL, preconizado nos Valores Guia de Qualidade dos Sedimentos (VGQS). As maiores concentrações de metais em sedimento foram observadas nos pontos de amostragem 1 e 2, localizados diretamente na área urbana, os quais também apresentaram os piores índices de qualidade da água. No ponto de amostragem 3, as concentrações médias de metais em sedimento foram as menores, embora esse ponto drene as águas do distrito industrial do município, que não apresentam qualidade. No ponto de amostragem 4, localizado em uma barragem, evidencia-se igualmente o acúmulo de espécies metálicas. O ponto de amostragem 5, localizado no exutório da bacia hidrográfica indica a contribuição desta para o Rio das Antas, da qual é tributária. Sendo o município de Caxias do Sul o segundo polo metal-mecânico do Brasil e tendo este como uma de suas atividades a galvanotécnica, fica evidente a contribuição deste ramo industrial para o aporte de íons metálicos ao corpo hídrico estudado, apontando para a necessidade de medidas de controle e fiscalização mais efetivas no sentido de minimizar os impactos ao ecossistema aquático, considerando-se os efeitos cumulativos destes sobre a cadeia trófica e por consequência sobre a saúde ambiental. Os resultados do estudo ressaltam a importância de monitorar a qualidade dos sedimentos e de promover um controle eficiente das fontes locais de poluição. No entanto, ainda é necessário avançar no desenvolvimento de novas estratégias e introduzir novas ferramentas para gestão ambiental para os recursos hídricos.

Palavras-chave: Metais biodisponíveis. Sedimentos. Qualidade da água. Diagnóstico ambiental.

ABSTRACT

Human activities may cause significant impacts on water resources, especially due to the release of domestic and industrial effluents. Sediments are the main compartment for accumulating pollutants, particularly metals such as lead (Pb), cadmium (Cd), chromium (Cr), zinc (Zn) and copper (Cu). Environmental persistence, toxicity and the ability to bioaccumulate and biomagnify at food chains of these pollutants play an important role in environmental diagnostics and water resource management systems. This study aimed to evaluate the behavior of a water body through the analysis of bioavailable metals in sediments and in the water column of 5 sampling points of the Rio Tega watershed (RS), in order to contribute to the development of environmental diagnosis studies and the consolidation of academic knowledge in Brazil. Five sampling campaigns involving in situ and laboratorial analyzes of water quality were carried out using Standard Methods. The metal compounds in sediments were analyzed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) and in water samples by atomic absorption. The results showed higher concentrations for the sediment samples compared to the surface water samples, especially for Cu, Ni, Zn and Cr, which also showed concentrations above the Probable Effects Level - PEL, recommended in the Sediment Quality Guidelines. The highest concentrations of metals in sediment were observed at sampling points 1 and 2, located in the urban area, which also presented the worst index for water quality. At the sampling point 3, the mean concentrations of metals in sediment were the lowest, although this point drains the industrial zone of the city, which do not present good quality. At sampling point 4, located in a dam, it is also evident the accumulation of metallic species. The sampling point 5, located in the place where the watershed drains out, indicates its contribution to the Rio das Antas, from which it is tributary. Since Caxias do Sul city is the second metal mechanic pole in Brazil, with the development of galvanic activities, it is evident the contribution of this kind of industries to the increase of metal concentration in the water body. The results indicate the importance for monitoring sediment quality and promote efficient control of local sources of pollution. However, further development of new strategies and tools for environmental management related to water resources is still necessary.

Keywords: Bioavailable metals. Sediments. Water quality. Environmental diagnostic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mapa apresentando o uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica do Rio Tega.....	25
Figura 2 - Fluxograma indicando o detalhamento do método EPA 3050-B	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - VGQS internacionais de sedimentos.....	18
Tabela 2 - Descrição dos pontos de amostragem avaliados na Bacia Hidrográfica do Rio Tega	26
Tabela 3 - Parâmetros operacionais do espectrômetro de ICP-OES para a quantificação dos metais biodisponíveis.....	31
Tabela 4 - Seleção dos comprimentos de onda para a quantificação de Al, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn.....	31
Tabela 5 - Análises físico-químicas procedidas nas amostras de água superficial	33

LISTA DE SIGLAS

VGQS: Valores-guia de qualidade de sedimentos

TEL: *Threshold Effects Level* (nível de efeito limiar)

PEL: *Probable Effects Level* (nível de efeito provável)

ICP-OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

pH: potencial hidrogeniônico

DBO: demanda bioquímica de oxigênio

DQO: demanda química de oxigênio

ST: sólidos totais

SST: sólidos suspensos totais

STD: sólidos totais dissolvidos

OD: oxigênio dissolvido

MO: matéria orgânica

CTC: capacidade de troca catiônica

LECA: Laboratório de Engenharia e Ciências Ambientais

SEMMA: Secretaria do Meio Ambiente de Caxias do Sul

PPGCAM: Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 Recursos hídricos e poluição ambiental	15
3.2 Sedimentos.....	16
3.3 Metais e sua biodisponibilidade	18
3.3.1 Alumínio	20
3.3.2 Cádmiio.....	21
3.3.3 Chumbo	21
3.3.4 Cobre	22
3.3.5 Cromo	22
3.3.6 Níquel.....	23
3.3.7 Zinco	23
4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	24
4.1 Descrição da área de estudo.....	24
4.1.1 Município de Caxias do Sul	24
4.1.2 Bacia Hidrográfica do rio Tega e definição dos pontos de amostragem	24
4.2 Procedimentos de coleta.....	27
4.2.1 Sedimentos.....	27
4.2.2 Águas superficiais.....	27
4.3 Caracterização das amostras.....	27
4.3.1 Sedimentos.....	27
4.3.1.1 Matéria orgânica.....	27
4.3.1.2 Umidade.....	28
4.3.1.3 pH.....	28
4.3.1.4 Capacidade de troca catiônica.....	29
4.3.1.5 Determinação de metais biodisponíveis.....	30
4.3.2 Águas superficiais.....	32

5 RESULTADOS	34
5.1 Avaliação da biodisponibilidade de metais em sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Tega/RS	34
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	62
7 RECOMENDAÇÕES.....	64
8 REFERÊNCIAS	65
APÊNDICES	68
ANEXO.....	107

1 INTRODUÇÃO

A poluição e a contaminação dos compartimentos ambientais são atribuídas a fatores naturais e antrópicos, especialmente a este último, uma vez que as atividades humanas geram inúmeros subprodutos em diferentes setores. As atividades agrícolas empregam fertilizantes e agroquímicos, assim como o crescimento industrial e populacional contribui para o lançamento de resíduos industriais e domésticos (LEMES, 2001; CAMPOS, 2012).

Nesse sentido, os sedimentos de rios representam um compartimento de acumulação de espécies poluentes, a partir da coluna d'água, devido à sua capacidade de sorção e acumulação associadas e, conseqüentemente, servem como indicadores de poluição ambiental atual ou antiga (JESUS et al., 2004). Castillo et al. (2009) afirmam que a acumulação de metais em solos e sedimentos provoca um risco potencial para a saúde humana, devido à transferência destes elementos para o meio aquático, à sua absorção pelas plantas e posterior inserção na cadeia alimentar.

A disponibilidade dos metais nos solos e sedimentos está diretamente relacionada às formas geoquímicas de retenção que, por sua vez, são controladas por reações químicas e processos físicos que dependem especialmente do potencial hidrogeniônico (pH), da capacidade de troca catiônica (CTC) e da constituição mineralógica do solo (COTTA, 2003). A análise de sedimentos também é empregada na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido não só à sua capacidade em acumular elementos, mas também por serem possíveis fontes de contaminação, uma vez que, sob determinadas condições ambientais, tal compartimento pode liberar as espécies contaminantes anteriormente estocadas (LIMA et al., 2001; JESUS et al., 2004).

Os metais de associação fraca que comumente encontram-se ligados ao sedimento e cujas ligações podem ser facilmente rompidas pela biota recebem a denominação de metais biodisponíveis (LEMES, 2001). Ou seja, a biodisponibilidade de um elemento químico corresponde à medida do potencial que este tem para ser absorvido pelos seres vivos (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008).

Os metais como o chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo (Cr), zinco (Zn) e cobre (Cu) são importantes poluentes em ecossistemas, devido à sua persistência ambiental, toxicidade e capacidade de bioacumulação e biomagnificação em cadeias alimentares (WANG et al., 2014). Nesse contexto, é importante esclarecer que o termo *metal pesado*

é encontrado frequentemente na literatura, sendo utilizado para designar os metais responsáveis por reações biológicas adversas. No entanto, inicialmente, a expressão possuía origem científica legítima, sendo usada para designar metais como o chumbo (Pb) e mercúrio (Hg), devido aos seus elevados valores de massa atômica e densidade. Os mesmos autores ainda complementam, afirmando que a designação *metal pesado* é empregada por vezes de forma indiscriminada, não sendo considerada a questão semântica, e que não há base química para decidir quais metais deveriam ser incluídos nessa categoria (VANLOON & DUFFY, 2000).

Este trabalho faz parte do projeto “Ampliação de Rede de Monitoramento Quali-quantitativo das Bacias Urbanas do Município de Caxias do Sul”, que foi executado pelo Instituto de Saneamento Ambiental (ISAM) da Universidade de Caxias do Sul, em parceria com a Secretaria Municipal de Meio Ambiente (SEMMA) de Caxias do Sul, no período de julho de 2012 a julho de 2016. A relevância do presente estudo reside no fato de que os sedimentos, além de refletirem a atual qualidade do ambiente, também podem revelar informações sobre a evolução histórica dos ambientes aquáticos e terrestres adjacentes, e sobre a intensidade e as formas de impacto a que estes ecossistemas estão ou estiveram submetidos. Além disso, esse projeto tem uma relevância social e econômica, visto que os resultados obtidos poderão influenciar na gestão das bacias hidrográficas, bem como nos processos de gestão ambiental, uma vez que os sedimentos são carreadores e potenciais fontes de contaminantes, principalmente no que concerne aos metais.

Dessa forma, devido à necessidade de se avaliar de forma integrada o comportamento de sistemas hídricos, procurou-se neste trabalho contribuir para o desenvolvimento de estudos de diagnóstico ambiental, visando à consolidação do conhecimento acadêmico no Brasil acerca do tema.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar de forma integrada o comportamento de um corpo hídrico por meio da análise de metais biodisponíveis em sedimentos e na coluna d'água em uma bacia hidrográfica do Estado do Rio Grande do Sul, visando contribuir para o desenvolvimento de estudos de diagnóstico ambiental e a ampliação do conhecimento acadêmico no Brasil acerca do tema.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar parâmetros físico-químicos de amostras de água na Bacia Hidrográfica do Rio Tega, contemplando os metais alumínio (Al), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni) e zinco (Zn), cianetos, condutividade, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), pH, sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos totais dissolvidos (STD) e oxigênio dissolvido (OD);
- Caracterizar as amostras de sedimento por meio de análises físico-químicas, como pH, umidade (U), matéria orgânica (MO) e capacidade de troca catiônica (CTC);
- Estimar a concentração de metais biodisponíveis, dentre os quais o alumínio (Al), o cádmio (Cd), o chumbo (Pb), o cobre (Cu), o cromo (Cr), o níquel (Ni) e o zinco (Zn) em sedimentos em pontos de amostragem pré-determinados da Bacia Hidrográfica do Rio Tega por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES);
- Comparar os resultados obtidos para metais biodisponíveis nos sedimentos com os Valores Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS);
- Estabelecer relações entre os resultados obtidos para as concentrações de metais biodisponíveis e as características físico-químicas das matrizes água superficial/sedimento.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo, será apresentada a revisão da literatura acerca do tema de estudo proposto, abrangendo os recursos hídricos, os sedimentos e suas características, além da temática dos metais e sua biodisponibilidade.

3.1 Recursos hídricos e poluição ambiental

A ação antrópica sobre o meio ambiente é responsável pela maioria das alterações nos recursos hídricos. Os rios vêm sendo depositários de rejeitos ao longo dos anos, alterando o estado natural do meio aquático. Nesse sentido, os principais fatores relacionados à contaminação de sistemas aquáticos são as descargas de efluentes domésticos e industriais, e o escoamento superficial resultante das precipitações nas cidades e áreas agrícolas. Estudos têm identificado fontes de contaminantes associadas a locais com intenso tráfego veicular, já que, em áreas urbanas, o fluxo de veículos por áreas impermeáveis tende a concentrar os poluentes que serão transportados para a rede de drenagem durante os eventos de chuva (POLETO, 2007; GASTALDINI; SILVA, 2012).

De acordo com Poleto (2007), a dinâmica natural das interações antrópicas com o uso do solo resulta na introdução de uma ampla variedade de materiais que apresentam diferentes características físico-químicas, e por isso o ambiente urbano se torna tão complexo. Nesse contexto, esses materiais podem ser caracterizados como poluentes e poderão atingir os corpos d'água, promovendo alterações em todo o ecossistema aquático. O deflúvio superficial urbano contém todos os poluentes que se depositam nas superfícies durante os eventos de precipitação, sendo os materiais acumulados em valas, bueiros, etc., arrastados para os cursos d'água superficiais, constituindo-se uma fonte de poluição que pode se acentuar à medida que o sistema de limpeza pública for deficiente (LEMES, 2001).

Desse modo, quando a água da chuva atinge o solo, inicia-se um processo de dissolução e arraste que transportará o material retirado do solo até os corpos hídricos. As espécies químicas ou elementos comumente encontrados nas águas superficiais incluem íons cálcio, magnésio, sódio, potássio, bicarbonatos, cloretos, sulfatos, nitratos e outros, além de compostos orgânicos e metais como Pb, Cu, arsênio (As), manganês (Mn), etc. (CAMPOS, 2012).

É importante ressaltar que o deflúvio superficial agrícola possui características distintas. Seus efeitos dependem das práticas agrícolas utilizadas em cada região e da época do ano em que se realiza a preparação do terreno para o plantio, a aplicação de fertilizantes e defensivos agrícolas e a colheita. A contribuição representada pelo material proveniente da erosão de solos pode se intensificar quando da ocorrência de chuvas nas áreas rurais (LEMES, 2001).

Nesse sentido, Pitrat (2010) complementa que, em ambientes aquáticos, os organismos são expostos a uma mistura de diferentes substâncias simultaneamente e isso pode afetar as comunidades bióticas e os processos ecológicos de uma forma não previsível. Desse modo, os poluentes originados por meio das fontes mencionadas também podem se acumular no leito dos rios ou em depósitos de sedimentos, dando origem a uma nova fonte de contaminantes.

A presença de metais e outras substâncias inorgânicas pode ainda ser atribuída a processos naturais, como o intemperismo de rochas e o carreamento de solos, os quais podem se relacionar com os resíduos das atividades antropogênicas. A diferença entre ambos reside na magnitude do impacto, na frequência (ocasional, contínua ou intermitente) e na duração em que ocorre a distribuição e contaminação pelos metais, ocasionando impactos consideráveis na estrutura e funcionamento dos ecossistemas. Dentre os dois processos, os naturais, dependendo de sua magnitude e frequência, são mais assimiláveis pelos ecossistemas, pois normalmente ocorrem de forma gradual (MORAES; MORTATTI; LOPES, 2011; LEMES, 2001).

3.2 Sedimentos

Os sedimentos de rios, estuários e lagos são produtos da erosão das rochas e do solo, podendo refletir características da sua matriz geológica, usos da terra bem como produtos antrópicos das adjacências, denotando características das condições ambientais locais, como as propriedades geoquímicas (ROBERTSON; TAYLOR; HOON, 2003). De acordo com Gastaldini & Silva, (2012), além do uso e da ocupação do solo, a morfologia da bacia hidrográfica, o clima, a geologia, a declividade dos cursos d'água e a cobertura vegetal também interferem na produção de sedimentos.

Nesse sentido, os sedimentos podem ser considerados como transportadores de contaminantes nesses ambientes (SEKABIRA et al., 2010). MOZETO (2006)

complementa que os íons metálicos contidos nos sedimentos da calha fluvial podem ser remobilizados para o ambiente.

Em sedimentos, o acúmulo de metais a partir da coluna d'água sobrejacente depende de uma série de fatores ambientais externos, tais como pH, força iônica, o tipo e a concentração de ligantes orgânicos e inorgânicos, e da superfície disponível para adsorção causada pela variação da granulometria (POMPÊO et al., 2013).

Sedimentos de rios sofrem o efeito de fluxo de água só de ida (PETTINE et al., 1994), enquanto sedimentos de estuários, por exemplo, recebem fluxo de água variável, podendo ser compostos de materiais terrestres e marinhos. Dessa forma, os processos físicos e químicos relacionados a esses ecossistemas, incluindo os fluxos de nutrientes, são diferentes em ambos os ambientes (IP et al., 2007). Assim, os aportes antropogênicos podem modificar características de sedimentos, tais como presença de metais e tamanho de grão, afetando o nível de risco associado (TANG et al., 2010).

No que se refere à composição, os sedimentos são constituídos por diferentes substratos geoquímicos (argila, sílica, matéria orgânica), com alta superfície específica e CTC. Em função dessa última característica, os mesmos são capazes de reter e concentrar elementos, o que torna a coluna sedimentar uma região particularmente importante como fonte ou sumidouro de contaminantes, uma vez que os materiais que a compõem são dinamicamente instáveis (MOZETO, 2006). Assim, os sedimentos podem reduzir as concentrações de poluentes nas águas superficiais, agindo como filtros e, portanto, constituem valiosos testemunhos da poluição recente e antiga, representando um local para a acumulação de muitos poluentes. Metais e poluentes orgânicos não polares (hidrofóbicos) têm uma forte tendência para se ligarem a partículas que estão sujeitas à sedimentação e, conseqüentemente, esses poluentes podem não ser encontrados na forma dissolvida (TANG et al., 2010).

Para sedimentos não há ainda uma legislação nacional que disponha acerca da sua qualidade no ambiente natural, exceto a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 454/2012 (BRASIL, 2012), que disciplina a dragagem e disposição dos sedimentos dragados e utiliza como referência publicações oficiais canadenses e norte-americanas, tais como os critérios de avaliações com limites determinados pelo Conselho Canadense de Ministérios de Meio Ambiente – *Canadian Council of Ministers of the Environment*. Nesse sentido, visando à avaliação da

qualidade de sedimentos, adotam-se os valores-guia de qualidade de sedimento (VGQS).

Os VGQS são valores numéricos de concentração de contaminantes individuais inorgânicos (metais e metaloides) e orgânicos (um amplo número de diferentes compostos). São estatisticamente definidos com base em associações de valores da concentração química desses contaminantes em sedimentos e resultados de testes de toxicidade (aguda e crônica), e que são realizados com um grande número de diferentes organismos-teste, a partir dos quais são estabelecidas relações de causa (concentração de contaminantes) e efeito (resposta biológica de organismos bentônicos).

Para ambientes de água doce, adota-se o *Threshold Effects Level* (TEL) - nível de efeito limiar, e o *Probable Effects Level* (PEL) - nível de efeito provável. O TEL representa a concentração abaixo da qual se espera baixa probabilidade da ocorrência desses efeitos. Os contaminantes associados ao sedimento que estiverem dentro dessa faixa de concentração não são considerados de efeito significativo para os organismos aquáticos. O PEL, por sua vez, representa a concentração acima da qual são previsíveis esses efeitos, representando o limite inferior da faixa de concentração de poluentes químicos que estão associados com efeitos adversos à biota. Na faixa entre TEL e PEL ocasionalmente são observados efeitos biológicos deletérios (MOZETO, 2006; CAMPOS, 2012; MORAES, MORTATTI, LOPES, 2011). Os VGQS empíricos são apresentados na Tabela 1, sendo que o Al não é abordado nesse contexto.

Tabela 1 – VGQS de sedimentos

	Zn	Pb	Cr	Cu	Cd	Ni
TEL (mg/kg)	123,1	35,0	37,3	35,70	0,596	18,0
PEL (mg/kg)	315,0	91,3	90,0	197,0	3,53	36,0

Fonte: Environmental Canada (2002).

3.3 Metais e sua biodisponibilidade

Alguns dos metais tendem a se bioacumular, de modo que a sua concentração aumenta progressivamente ao longo da cadeia alimentar. A toxicidade dos metais em seres humanos decorre, dentre outros, da afinidade dessas espécies químicas pelo enxofre, ou mais precisamente pelos grupos sulfidríla (SH) que ocorrem nas enzimas que controlam a velocidade das reações metabólicas (CAVALCANTI, 2012).

A biodisponibilidade dos metais, que é a fração da concentração de metal total em cada um dos reservatórios abióticos que pode ser assimilada pelos organismos, é

afetada pela especiação entre as formas hidratadas livres e entre vários complexos orgânicos e inorgânicos com diferentes estados de valência. Metais como Hg, Pb, Cd, Cr e Ni não têm função biológica conhecida e comumente apresentam toxicidade aos organismos. A toxicidade, no entanto, depende de vários fatores que influenciam a disponibilidade da substância aos organismos, incluindo a fonte, a taxa de emissão, a concentração, o transporte, a fase de desenvolvimento e os processos bioquímicos de cada organismo (MOZETO, 2006; POMPÊO et al., 2013).

Nesse sentido, entre as consequências da presença de metais nos ecossistemas aquáticos, a bioacumulação é o processo mais importante, sendo que os metais se acumulam a partir da exposição ao sedimento e ou água progressivamente pela cadeia trófica, indicando assimilação via alimentação. Nos ecossistemas aquáticos, por exemplo, os organismos autotróficos são representados pelo fitoplâncton, macrófitas e certas bactérias, sendo a base da cadeia alimentar, além de terem grande capacidade para a bioacumulação de metais. Dessa forma, representam uma fonte potencial de contaminação aos consumidores primários (zooplâncton e peixes herbívoros), continuando o processo de contaminação aos carnívoros primários e os de topo de cadeia, o que evidencia o processo de biomagnificação, desde que os últimos níveis apresentem concentrações de metais maiores que as dos níveis inferiores (DORNFELD, 2002).

Os metais podem ser remobilizados no meio aquático em função de mudanças nas condições ambientais, tais como pH, potencial redox, salinidade ou presença de quelantes orgânicos. Segundo Mozeto (2006), mais de 90% dos metais carregados no ecossistema aquático estão ligados ao material particulado e aos sedimentos, embora um metal possa ser encontrado em diferentes compartimentos de um ecossistema. Entretanto, em função da forma química na qual ele se encontra, tem-se uma maior ou menor absorção por parte da biota. Em corpos d'água, a toxicidade de um metal varia em função do pH e dos teores de carbono dissolvido e em suspensão, visto que os metais interagem com o carbono e seus compostos, formando complexos ou sendo adsorvidos (BAIRD, 2002).

A quantificação dessas espécies é essencial, pois esses metais, associados às fases consideradas instáveis e reativas do sedimento, fornecem informações a respeito do potencial poluente dos sedimentos, bem como dos índices de contaminação mais recentes. Assim, um fator que afeta a toxicidade de um metal é a forma química na qual

esse elemento se encontra. Em estudos sobre os efeitos de um metal ao meio ambiente e à saúde humana, a determinação de sua concentração total é um parâmetro importante, porém limitado, pois as propriedades variarão em função da forma química em que o elemento está presente, sendo que a forma mais tóxica de um metal não é a livre, mas quando este se encontra como cátion ou ligado a cadeias carbônicas. Na avaliação dos riscos que envolvem a presença de um determinado metal, é fundamental levar em consideração a forma de transporte e a biodisponibilidade, fatores que dependerão de sua espécie (BARRA et al., 2000).

Também vale mencionar que as fontes mais comuns de efluentes e lodos metálicos são as provenientes das indústrias de galvanoplastia, onde se processam operações de eletrodeposição de metais em acabamento de peças de materiais diversos (metais e plásticos). Outras fontes são as decapagens, anodizações, a fabricação de circuitos impressos e catalisadores de indústrias químicas e petroquímicas (CAVALCANTI, 2012).

Com relação ao grau de toxicidade e às principais fontes de metais encontrados em áreas urbanas, Poletto (2007) descreve que o Pb possui alta toxicidade. Já o Cd apresenta toxicidade de média a alta, e o Cu é considerado de baixa toxicidade. O Cr, especificamente o íon Cr^{6+} , é considerado de alta toxicidade, enquanto o íon Cr^{3+} de baixa toxicidade. Já o Ni apresenta de média a alta toxicidade. A seguir, são apresentadas algumas informações a respeito dessas espécies metálicas.

3.3.1 Alumínio

Em águas naturais doces e marinhas, o Al é encontrado em baixas concentrações, devido à sua baixa solubilidade, precipitação ou absorção como hidróxido ou carbonato. Enquanto isso, nas águas residuárias e de abastecimento público, aparece como resultado do processo de coagulação, quando empregado o sulfato de alumínio (PIVELI & KATO, 2005). De acordo com Campos (2012), o Al não é considerado uma substância tóxica ou prejudicial à saúde em curto prazo, porém possui padrão organoléptico de potabilidade determinado para alumínio dissolvido em águas destinadas ao abastecimento público. É importante mencionar que o Al é um elemento abundante nas rochas e minerais e ocorre naturalmente no meio ambiente, geralmente estável, na forma de silicatos, óxidos e hidróxidos e combinado a outros elementos, sendo a bauxita o mineral de alumínio mais comum. Como matéria-prima é

empregado em indústrias automobilísticas e nas estruturas das ligas que incorporam Cu, silício (Si) e Mn, entre outros metais, além de uso na indústria farmacêutica e tratamento de água (COTTA, 2003).

3.3.2 Cádmio

As fontes naturais de Cd podem estar relacionadas principalmente à atividade vulcânica, ao intemperismo de rochas e aos processos erosivos. Por outro lado, as fontes antrópicas são resultantes das atividades de mineração; atividades de incineração; descargas de efluentes industriais, principalmente da indústria metalúrgica, de galvanoplastias, pigmentos, plásticos, soldas, lubrificantes; equipamentos eletrônicos, pilhas e baterias; além de uso em fertilizantes fosfatados (ALLOWAY, 2013). O Cd possui potencial tóxico e cancerígeno para o ser humano, além de ser bioacumulativo na cadeia alimentar e persistente no meio ambiente (meia vida de 10 a 30 anos), não apresentando função biológica essencial (CAMPOS, 2012; COTTA, 2003).

A biodisponibilidade do Cd está diretamente ligada às propriedades do solo, como os teores de argila, MO, CTC e óxidos, mas principalmente o pH, que potencializa a adsorção de Cd no solo com a sua elevação. O Cd tem mais mobilidade em ambientes aquáticos do que a maioria dos outros metais, podendo ser encontrado em águas superficiais ou subterrâneas como o íon Cd^{2+} hidratado, ou como um complexo com outras substâncias inorgânicas ou orgânicas. As formas solúveis podem migrar para a coluna d'água, porém Cd na forma de complexos solúveis ou adsorvidos em sedimentos é relativamente imóvel (ALLOWAY, 2013; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

3.3.3 Chumbo

O Pb, embora possa ocorrer naturalmente, tem sido empregado em larga escala na forma de metal, puro ou ligado a outros metais ou compostos químicos, em indústrias químicas, de baterias elétricas e acumuladores, metalúrgicas, solda, blindagem de equipamentos de raios X, revestimento na indústria automotiva, tintas, esmaltes e pigmentos, tubulações e acessórios (COTTA, 2003; CAMPOS, 2012). Ao ser lançado no meio ambiente, apresenta longo tempo de residência, se comparado à maioria dos outros metais e tende a se acumular em solos e sedimentos, permanecendo acessível à cadeia alimentar, devido à baixa solubilidade (ALLOWAY, 2013).

O Pb geralmente ocorre como íon Pb^{2+} , formando complexos estáveis com ligantes inorgânicos e orgânicos (ácidos húmicos e fúlvicos) presentes em solos e sistemas aquáticos. Sua disponibilidade é regulada pelo pH e pelo teor de MO, tornando-se móvel quando ocorre a formação de complexos quelatos solúveis com a MO. Com altos teores de MO e pH entre 6,0 e 8,0, o Pb pode formar complexos insolúveis, enquanto que com um teor menor de MO na mesma faixa de pH, pode formar precipitados de óxidos, carbonatos ou fosfatos. Já em pH baixo (entre 4,0 e 6,0), os complexos orgânicos de Pb tornam-se mais solúveis e podem lixiviar (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

3.3.4 Cobre

O Cu ocorre naturalmente nas águas superficiais e subterrâneas em baixas concentrações e a forma elementar não se degrada no meio ambiente, sendo considerado essencial ao organismo humano. O Cu dissolvido, por sua vez, encontra-se na forma complexada, fixado por minerais do solo, precipitados com outros componentes, na biomassa e complexados com a MO, e não como íon livre. Além disso, pode ser adsorvido a sedimentos de fundo ou existir como particulados sedimentados. O Cu pode ser introduzido no meio ambiente ainda através da corrosão de tubulações metálicas por águas ácidas, indústrias de mineração, fundição e refinação, efluentes de estações de tratamento de esgotos, algicidas aquáticos, de fungicidas e pesticidas utilizados no tratamento de solos e efluentes, e a partir do tratamento galvânico de superfícies (COTTA, 2003; ALLOWAY, 2013).

3.3.5 Cromo

O Cr é considerado um nutriente essencial para os seres vivos na forma trivalente, que é uma das mais estáveis. Por outro lado, em sua forma hexavalente, é considerado altamente tóxico, fortemente oxidante e carcinogênico. O Cr, pouco encontrado em águas naturais, pode atingir as águas e se depositar nos sedimentos, devido às ações antropogênicas, através de processos industriais associados à produção de aço, aço inoxidável, ligas metálicas, plásticos, estruturas da construção civil, galvanoplastias, cromagem de peças, coloração de vidros, formas e tijolos refratários, tratamento de couro em curtumes, tintas e pigmentos, têxteis, circulação de águas de

refrigeração, preservação da madeira, e também como anticorrosivo (PIVELI & KATO, 2005).

3.3.6 Níquel

O Ni pode atingir a água a partir da atmosfera, erosão do solo e rochas, deposição de resíduos municipais e efluentes industriais e é transportado com partículas precipitadas com material orgânico, podendo ser depositado nos sedimentos por processo de precipitação, complexação, adsorção em argila e agregado à biota. É considerado um elemento essencial para muitas espécies, mas pode possuir efeitos carcinogênicos nos seres humanos. Tem sido muito utilizado em galvanoplastias, processos de mineração e fundição de metal, fusão e modelagem de ligas de aço, indústrias de aço inoxidável, eletrodeposição, fabricação de moedas, baterias alcalinas e cofres de segurança, equipamentos de computador, próteses clínicas e dentárias, pigmentos inorgânicos e no processo de dessalinização de água do mar (ALLOWAY, 2013).

3.3.7 Zinco

O Zn é encontrado comumente nas águas naturais sob a forma de sulfeto ou associado com sulfeto de outros metais, principalmente Pb, Cd, Cu e Fe. É um elemento essencial ao metabolismo humano, podendo causar efeitos tóxicos em excesso. Sua utilização comercial se dá em galvanoplastias, fabricação de moedas, pigmentos, tintas, cosméticos, sabões e produção de ferro e aço (ALLOWAY, 2013).

Em solos, encontra-se frequentemente sorvido, enquanto no ambiente aquático está geralmente associado ao material suspenso, antes de se acumular ao sedimento. No entanto, a resolubilização em fase aquosa é possível em dadas condições, como na presença de ânions solúveis, na ausência de MO, minerais de argila e hidróxidos de Fe e Mn, baixo pH e alta salinidade. Na forma solúvel (como sulfato ou cloreto, presente em resíduos de minas), o Zn tem uma chance maior de migrar para o meio ambiente do que combinado à MO como precipitado insolúvel. O Zn precipita com hidróxido, fosfato, carbonato e silicato e pode, assim, fazer parte dos materiais amorfos do solo (ALLOWAY, 2013).

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

A seguir serão apresentadas a descrição e a definição dos pontos de amostragem na área de estudo, bem como o detalhamento dos métodos que foram utilizados para caracterizar as amostras de água e sedimento desse trabalho.

4.1 Descrição da área de estudo

4.1.1 Município de Caxias do Sul

O município de Caxias do Sul está localizado na região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, ocupa uma área de 1.644,296 km² e é a segunda maior cidade do estado, em número de habitantes, depois da capital do estado, Porto Alegre. Sua população no ano de 2016 foi estimada em 479.236 habitantes, sendo que aproximadamente 96% viviam na área urbana e 4% na área rural. O município localiza-se a 127 km da capital e faz divisa com os municípios de São Marcos, Campestre da Serra e Monte Alegre dos Campos ao norte, Vale Real, Nova Petrópolis, Gramado e Canela ao sul, São Francisco de Paula a leste e Flores da Cunha e Farroupilha a oeste.

As principais atividades econômicas do município são desenvolvidas nos ramos da indústria têxtil, de transformação de plásticos, de metalurgia, hortifrutigranjeiros e pecuária, constituindo o segundo polo metal mecânico do país (IBGE, 2017). Muitas indústrias em Caxias do Sul iniciaram sua implantação na década de 1970 e o processo de urbanização no município está interligada com esse fato (CORRÊA et al., 2012).

4.1.2 Bacia Hidrográfica do rio Tega e definição dos pontos de amostragem

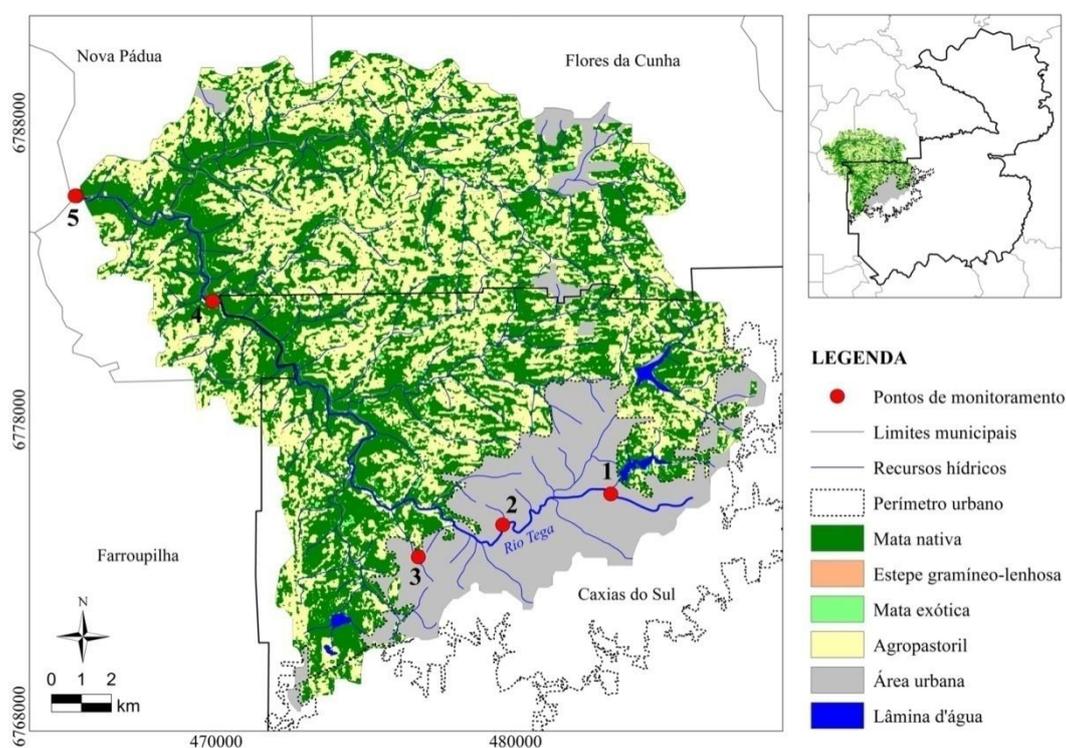
Inserida na bacia hidrográfica Taquari-Antas, a sub-bacia do rio Tega está situada entre as latitudes 29° 0' 48,16" e 29° 12' 52, 92" S e longitudes 51° 21' 20,67" e 51° 7' 9,53" O, apresentando um perímetro de 116,81 km e drenando uma área de 294,76 km². Essa bacia se estende por parte dos municípios de Caxias do Sul, Flores da Cunha e Nova Pádua (VIECELI et al., 2013).

O rio Tega, principal corpo d'água da bacia, nasce no perímetro urbano de Caxias do Sul e após um percurso de 34 km, alcança seu exutório no rio das Antas, no limite dos municípios de Flores da Cunha e Nova Pádua. Seus principais afluentes são os arroios Herval, Dal Bó, Samuara e Maestra, além do rio Curuçu (VIECELI et al., 2013). Com relação ao zoneamento municipal, instituído pelo Plano Diretor do

Município de Caxias do Sul, as zonas que predominam na área da bacia inserida no perímetro urbano são residenciais, de uso misto, das águas e industrial.

Para a elaboração do presente estudo foram selecionados cinco pontos de amostragem tendo em vista o acesso, sua localização geográfica, bem como os usos do solo na área de influência direta, de acordo com a localização contemplada na Figura 1. Nessa bacia hidrográfica foram realizadas especificamente cinco campanhas, com coletas bimestrais, envolvendo a amostragem de sedimentos e água, com início em novembro de 2013 e término em julho de 2014. Além disso, considerou-se que a bacia hidrográfica em estudo já foi alvo de pesquisas prévias desenvolvidas pelo ISAM em parceria com a SEMMA, nas quais foi executado o monitoramento em 12 pontos de amostragem no Rio Tega.

Figura 1 - Mapa apresentando o uso e ocupação do solo na Bacia Hidrográfica do rio Tega e pontos de amostragem



A Tabela 2 sumariza as informações acerca dos locais de amostragem, contemplando sua descrição, coordenadas geográficas (Datum Sad 69) e registro fotográfico.

Tabela 2 - Descrição dos pontos de amostragem avaliados na Bacia Hidrográfica do rio Tega

Denominação do ponto	Coordenadas / Descrição	Registro fotográfico
1	E-483185 / N-6775491 Localizado nas proximidades de áreas residenciais, recebe aporte de drenagens pluviais e pequenos arroios Vazão: 0,09 a 0,10 m ³ /s	
2	E-479575 / N-6774453 Localizado em área densamente urbanizada e industrializada Vazão: 0,7 a 0,9 m ³ /s	
3	E-476603 / N-6773330 Afluente que drena a região do distrito industrial Vazão: 0,01 a 0,03 m ³ /s	
4	E-469881 / N-6781985 Reservatório da Central Geradora Hidrelétrica Dona Maria Piana	
5	E-465295 / N-6785536 Exutório da bacia, antes da entrada de suas águas no Rio das Antas Vazão: 2,0 a 6,7 m ³ /s	

4.2 Procedimentos de coleta

Os procedimentos de coleta das amostras de sedimentos e água foram realizados seguindo as orientações descritas pelas NBR 9.897 e 9.898 (ABNT, 1987), que tratam do planejamento de amostragem bem como das técnicas de preservação e amostragem de corpos receptores, respectivamente, abrangendo as amostras de água e sedimentos.

4.2.1 Sedimentos

As amostras de sedimento foram coletadas com pás de jardim e acondicionadas em embalagens de polietileno previamente lavadas com Extran alcalino 15% v/v e descontaminadas com HNO₃ 50% v/v, sendo preservadas a 4°C até o momento da realização de análises.

4.2.2 Águas superficiais

No que se refere às amostras de água superficial, estas foram coletadas em superfície seguindo as orientações descritas pelas Os frascos contendo as amostras foram acondicionados em recipientes apropriados e mantidos sob refrigeração, a 4 °C até o início dos ensaios.

4.3 Caracterização das amostras

4.3.1 Sedimentos

Para as amostras de sedimento foram procedidos os ensaios de pH, umidade, MO e CTC, em duplicata, de acordo com métodos descritos e empregados por Cotta (2003) e Antunes et al. (2011).

4.3.1.1 Matéria orgânica

Para a análise do teor de MO, as amostras foram inicialmente secas em estufa a 50 °C até massa constante e posteriormente submetidas à calcinação em forno mufla, a 550 °C por 4 h. O teor de MO foi determinado por meio da Equação (1):

$$MO (\%) = (m_i - m_f/m_i) \times 100 \quad (1)$$

em que,

MO (%): percentual de matéria orgânica;

m_i : massa inicial (em g) da amostra de sedimento;

m_f : massa (em g) da amostra de sedimento após a calcinação.

4.3.1.2 Umidade

O teor total de umidade das amostras foi determinado em duas etapas. Inicialmente, 5 g de amostra de sedimento *in natura* foram secas em estufa, a 60-65 °C por 36 h, sendo o resultado calculado por meio da Equação (2) e, após o resfriamento até a temperatura ambiente, a mesma amostra de sedimento foi submetida novamente ao aquecimento a 110 °C, por 24 h, calculando-se a umidade perdida através da Equação (3). Dessa forma, o teor de umidade total é obtido por meio da soma das perdas de umidade a 60-65 e a 100-110 °C (Equação (4)).

$$U_{(60-65\text{ }^{\circ}\text{C})}(\%) = 100 \cdot (m - m_1)/m \quad (2)$$

$$U_{(100-110\text{ }^{\circ}\text{C})}(\%) = (100 - U_{(60-65\text{ }^{\circ}\text{C})}) \cdot (m_1 - m_2)/m_1 \quad (3)$$

$$U(\%) = U_{(60-65\text{ }^{\circ}\text{C})}(\%) + U_{(100-110\text{ }^{\circ}\text{C})}(\%) \quad (4)$$

em que,

m : massa (em g) da amostra de sedimento *in natura*;

m_1 : massa (em g) da amostra de sedimento seca a 60-65 °C;

m_2 : massa (em g) da amostra de sedimento seca a 100-110 °C;

U (%): teor de umidade total.

4.3.1.3 pH

Para a determinação do pH, em cerca de 10 g das amostras com granulometria menor que 250 μm previamente secas em estufa por 24 h e a 50 °C, foram adicionados 25 mL de solução de CaCl_2 0,01 mol/L e, após agitação ocasional por 30 min e posterior repouso por 1 h, determinou-se o pH da solução sobrenadante diretamente com medidor de pH digital (CLAESSEN, 1997).

4.3.1.4 Capacidade de troca catiônica

A quantidade total de cátions trocáveis que pode ser retida em um material é conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC). Entende-se por CTC efetiva a capacidade de troca de cátions do sedimento ou a capacidade do sedimento em reter cátions, em um valor de pH próximo ao seu valor natural (RONQUIM, 2010).

A acidez ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Al}^{3+}$) liberada pela reação com solução não tamponada de KCl pode ser designada como acidez real e é utilizada para determinar o que se denomina de CTC efetiva, isto é, a soma dos cátions metálicos totais trocáveis (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+) + ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Al}^{3+}$) (COTTA, 2003).

Para determinação dos cátions metálicos totais trocáveis foram pesados 2,50 g de amostra, adicionando-se 25,0 mL de CH_3COOH 1,0 mol L^{-1} . A suspensão foi agitada por 1 h e, então, foi determinado o pH, assim como o pH da solução de CH_3COOH . O valor desse parâmetro foi obtido por meio da Equação (5):

$$\text{Cátions metálicos trocáveis (cmol/kg)} = (\text{pH}_1 - \text{pH}_2) \quad (5)$$

em que:

pH_1 : pH da suspensão;

pH_2 : pH da solução de CH_3COOH .

Para determinação da acidez trocável foram colocados 5,0 g de cada amostra de sedimento em um Erlenmeyer de 125,0 mL e adicionados 50,0 mL de KCl 1,0 mol/L. Agitou-se a mistura manualmente algumas vezes, deixou-se em repouso durante 30 min e filtrou-se em papel de filtro, adicionando-se duas porções de 10,0 mL de KCl 1,0 mol/L. Adicionaram-se ao filtrado 6 gotas de fenolftaleína a 0,10% (m/v) e titulou-se com solução padronizada de NaOH 0,01 mol/L. O valor desse parâmetro foi obtido por meio da Equação (6):

$$\text{Acidez trocável (cmol/kg)} = (\text{M} \times \text{V} \times 100) / \text{m} \quad (6)$$

em que:

M: concentração (em mol/L) da solução de NaOH;

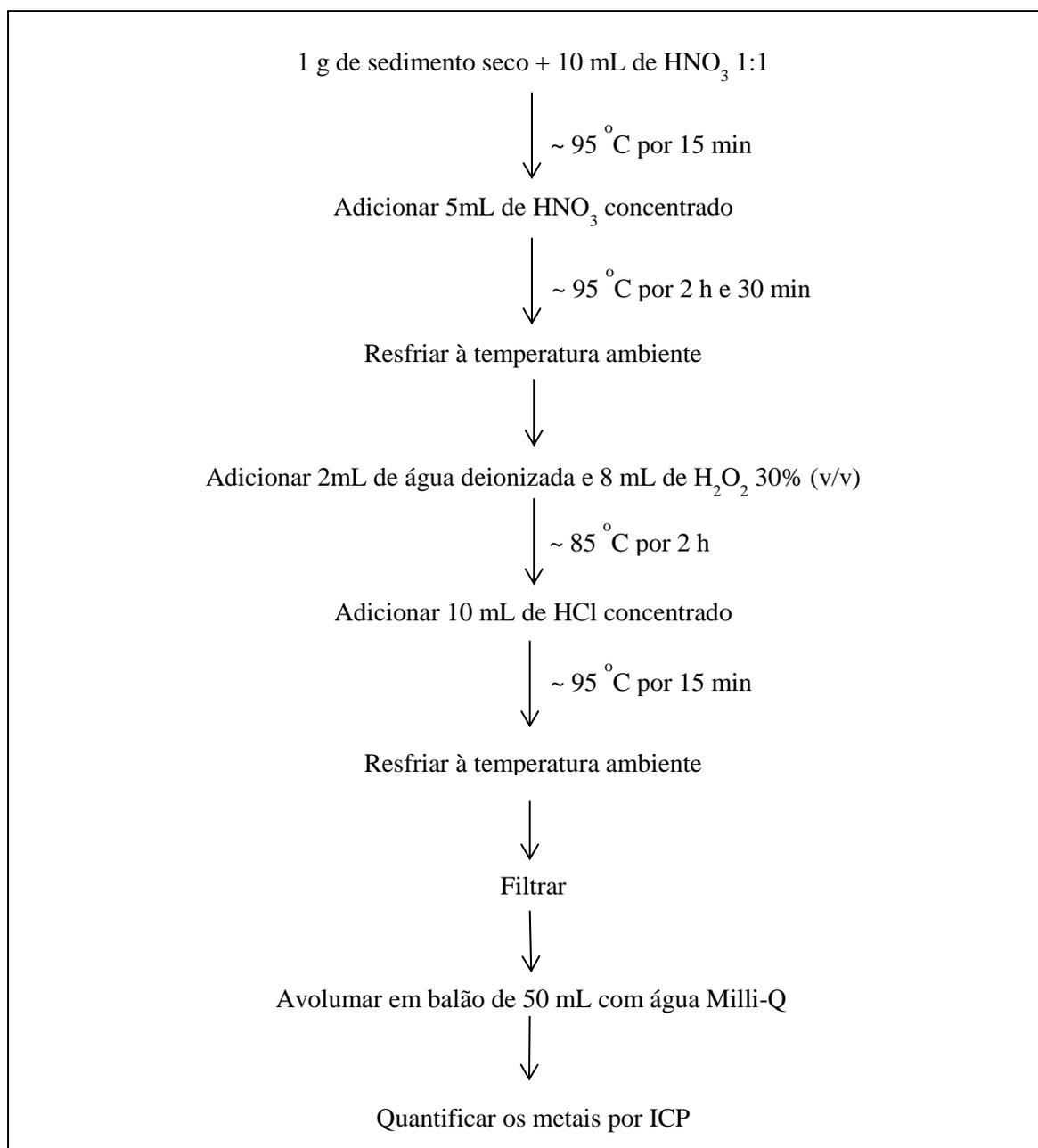
V: volume (em mL) de NaOH gastos na titulação;

M: massa (em g) da amostra de sedimento.

4.3.1.5 Determinação de metais biodisponíveis

Para a quantificação dos metais biodisponíveis, as amostras de sedimento secas com granulometria menor que 63 μm foram previamente digeridas em sistema aberto e por via úmida, com aquecimento convencional a 95 °C, em um bloco digestor na presença de HNO_3 , HCl e H_2O_2 , com base no método 3050-B proposto pela *Environmental Protection Agency* (EPA). As soluções foram então filtradas e avolumadas para 50 mL com água Milli-Q, sendo a determinação realizada por ICP-OES. O detalhamento deste método encontra-se sumarizado no esquema da Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma indicando o detalhamento do Método EPA 3050-B



Para a quantificação dos metais biodisponíveis foi utilizado um espectrômetro de ICP-OES Série iCAP7000, marca Thermo Scientific, com visão em modo axial. O sistema óptico foi previamente calibrado com uma solução de referência multielementar, sendo realizado o alinhamento da tocha. As linhas espectrais foram selecionadas, considerando-se as intensidades dos sinais de emissão, sensibilidade e ausência de interferências. A Tabela 3 apresenta as condições instrumentais utilizadas para a quantificação desses metais nas amostras de sedimento.

Tabela 3 - Parâmetros operacionais do espectrômetro de ICP-OES para a quantificação dos metais biodisponíveis

Parâmetro	Condição
Potência da radiofrequência	1150 W
Vazão do gás auxiliar	0,5 L/min
Vazão do gás de nebulização	0,2 L/min
Rotação da bomba	45 rpm
Visão	Axial
Pressão do nebulizador	240 kPa

As leituras dos padrões de calibração, padrões de controle e das amostras de sedimento digeridas, por sua vez, foram realizadas nos comprimentos de onda descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Seleção dos comprimentos de onda para a quantificação de Al, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn

Elemento	λ (nm)
Al	309,27
Cd	228,80
Pb	220,35
Cu	324,75
Cr	283,56
Ni	221,65
Zn	213,86

As curvas de calibração foram preparadas a partir da solução referência multielementar dos metais a 1000 mg/L, nas concentrações de 0,05, 0,10, 0,50 e 1,0 mg/L.

A qualidade dos resultados analíticos foi acompanhada com o uso de um branco analítico. Em seguida, foi realizada a leitura do padrão de controle e das amostras. Em alguns casos foram necessárias diluições das amostras, pois estas se encontravam em concentrações mais elevadas que as utilizadas na curva analítica. Os níveis de recuperação dos metais biodisponíveis foram avaliados, utilizando-se um material de referência certificado (RM 8704 / *Bufalo River Sediment*), analisado em triplicata e que foi submetido ao mesmo procedimento de digestão.

4.3.2 Águas superficiais

As amostras de água superficial foram analisadas pelo Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM) da Universidade de Caxias do Sul, com base nos métodos propostos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2012) (Tabela 5). A quantificação dos metais, por sua vez, foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com chama AAnalyst 200 da Perkin Elmer. Além disso, foram analisados *in loco*, através de sonda multiparâmetros Horiba U50 os sólidos totais dissolvidos (STD), oxigênio dissolvido (OD), condutividade e pH.

Tabela 5 - Análises físico-químicas procedidas nas amostras de água superficial

Parâmetro	Unidade	Método analítico	LOD
Alumínio total	mg Al/L	Standard Methods 3030 E e 3111- Al D	0,10
Cádmio total	mgCd/L	Standard Methods 3030 E e 3111 B	0,02
Chumbo total	mgPb/L	Standard Methods 3120 B	0,118
Cianeto total	mg CN/L	Standard Methods 4500-CN C e E	0,01
Cobre total	mg Cu/L	Standard Methods 3030 E e 3111 B	0,023
Cromo total	mg Cr/L	Standard Methods 3030 E e 3111 B	0,04
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	mg O ₂ /L	Standard Methods 5210 B	1
Demanda química de oxigênio (DQO)	mg O ₂ /L	Standard Methods 5220 B	5
Níquel total	mgNi/L	Standard Methods 3120 B	0,053
Sólidos suspensos totais (SST)	mg/L	Standard Methods 2540	10
Sólidos totais (ST)	mg/L	Standard Methods 2540 D	10
Zinco total	mg Zn/L	Standard Methods 3030 E e 3111 B	0,034
Determinação em campo			
pH	-	HORIBA U50 - multiparâmetros	-
Condutividade	µs/cm	HORIBA U50 - multiparâmetros	-
Oxigênio dissolvido (OD)	mg/L O ₂	HORIBA U50 - multiparâmetros	-
Sólidos dissolvidos totais (SDT)	mg/L	HORIBA U50 - multiparâmetros	-

^(a)LOD: Limite de detecção do método

5 RESULTADOS

Os resultados obtidos nesse trabalho são apresentados por meio de artigos. Desse modo, o subcapítulo na sequência apresenta o trabalho: Avaliação da biodisponibilidade de metais em sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Tega/Sul do Brasil, que foi recentemente submetido ao Journal of Environment and Biotechnology Research e se encontra, no momento, sob avaliação. No Anexo A apresenta-se o comprovante de submissão ao periódico.

Além disso, são apresentadas nesse capítulo as demais publicações originadas deste estudo, desde as etapas iniciais de definição do escopo de trabalho até a publicação dos resultados. As mesmas encontram-se relacionadas abaixo, sendo apresentadas nos Apêndices I a VI.

I - *Study of Endocrine Disruptors in the Sediment of a South Brazilian River*, publicado no periódico Advanced Materials Research;

II - Avaliação de compostos metálicos em sedimentos superficiais de uma Bacia urbana - Estudo de caso na Bacia Hidrográfica do Rio Tega – Caxias do Sul/RS – Brasil, publicado no 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente;

III - Análise de metais em sedimentos e na coluna d'água do Rio Tega – Caxias do Sul/RS, publicado no Congresso Internacional de Hidrossedimentologia;

IV - Concentração de metais biodisponíveis em sedimentos do Rio Tega, Caxias do Sul – RS, Brasil, publicado no III Simpósio sobre Sistemas Sustentáveis;

V - Análise de metais em sedimentos em um trecho urbano da Bacia Hidrográfica do Rio Tega, no município de Caxias do Sul/Brasil, publicado no 10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental;

VI - Avaliação de metais biodisponíveis em um trecho da Bacia Hidrográfica do Rio Tega/Sul do Brasil, publicado no XII Encontro Nacional de Engenharia de Sedimentos.

5.1 Avaliação da biodisponibilidade de metais em sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Tega/RS

Avaliação da biodisponibilidade de metais em sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Tega/Sul do Brasil

Michele Schmitz¹

Vania Elisabete Schneider

Marcelo Giovanela

Resumo

As atividades antrópicas impactam os recursos hídricos, especialmente devido ao lançamento de efluentes domésticos e industriais. Os sedimentos constituem o principal compartimento de acumulação de poluentes, particularmente de metais como chumbo, cádmio, cromo, zinco e cobre. Dentro deste contexto, esse trabalho teve por objetivo avaliar de forma integrada o comportamento de um corpo hídrico situado no município de Caxias do Sul (sul do Brasil) por meio da análise de metais biodisponíveis em sedimentos e na coluna d'água da Bacia Hidrográfica do Rio Tega. Os resultados obtidos evidenciaram uma maior concentração de metais nas amostras de sedimento em comparação às amostras de água superficial, especialmente para Cu, Ni, Zn e Cr. As maiores concentrações de metais em sedimento foram observadas nos pontos de amostragem 1 e 2, localizados diretamente na área urbana do município de Caxias do Sul, recebendo o aporte de efluentes industriais e domésticos, os quais também apresentaram os piores índices de qualidade da água. Nos demais pontos de amostragem, as concentrações de metais em sedimento apresentaram melhores índices de qualidade da água e concentração de metais, com exceção do ponto de amostragem 3, que drena as águas do distrito industrial do município. O município supracitado é o segundo polo metal mecânico do Brasil, ficando evidente a contribuição desse ramo industrial para o aporte de íons metálicos ao corpo hídrico estudado, o que ressalta a importância de se monitorar a qualidade da água e dos sedimentos e de se promover um controle eficiente das fontes locais de poluição.

Palavras-chave: metais biodisponíveis; sedimentos; qualidade da água; diagnóstico ambiental.

¹ Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia. Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis 95070-560 – Caxias do Sul – Rio Grande do Sul

1 INTRODUÇÃO

A partir do desenvolvimento das áreas urbanas, os recursos hídricos foram sendo diretamente impactados, seja por alterações no ciclo hidrológico, devido ao aumento de áreas impermeáveis e ao escoamento superficial, seja pela carga poluente que é transferida da bacia vertente para os corpos d'água (GASTALDINI & SILVA, 2012; POLETO, 2007).

O lançamento de resíduos e águas residuárias industriais e domésticas, além do escoamento superficial resultante das precipitações nas cidades e nas áreas agrícolas, tem contribuído significativamente para o aumento dos níveis de poluição das águas por uma série de poluentes, tais como os metais (ALVES et al., 2014). Embora alguns desses metais sejam essenciais, outros como chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo (Cr), zinco (Zn) e cobre (Cu) são altamente tóxicos e persistentes, podendo se bioacumularem e biomagnificarem na cadeia trófica (BI et al., 2014; WANG et al., 2014; ABUBACKER; SATHYA, 2017)

A disponibilidade dos metais nos solos e sedimentos está diretamente relacionada às formas geoquímicas de retenção que, por sua vez, são controladas por reações químicas e processos físicos que dependem especialmente do potencial hidrogeniônico (pH), da capacidade de troca catiônica (CTC) e dos teores de matéria orgânica (MO) e umidade presentes (COTTA, REZENDE E PIOVANI, 2006).

Os metais de associação fraca que comumente encontram-se ligados ao sedimento, e cujas ligações podem ser facilmente rompidas pela biota, recebem a denominação de metais biodisponíveis (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008; LEMES, 2001). Neste sentido, estudos de especiação aliados a testes de toxicidade revelam que a quantificação da concentração total de metais existentes em determinado meio não é o melhor indicador de potencial tóxico, já que o fator biodisponibilidade não pode ser estimado por esta variável (YUAN et al., 2014; FAN, XU & WAN, 2014).

Dentro deste contexto, este trabalho teve por objetivo analisar de forma integrada o comportamento de um corpo hídrico por meio da análise dos metais biodisponíveis Al, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn em sedimentos e na coluna d'água de uma bacia hidrográfica situada no município de Caxias do Sul (sul do Brasil), bem como avaliar os parâmetros físico-químicos de amostras de água superficial, contemplando os metais já mencionados, cianetos, condutividade, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), pH, sólidos totais (ST), sólidos

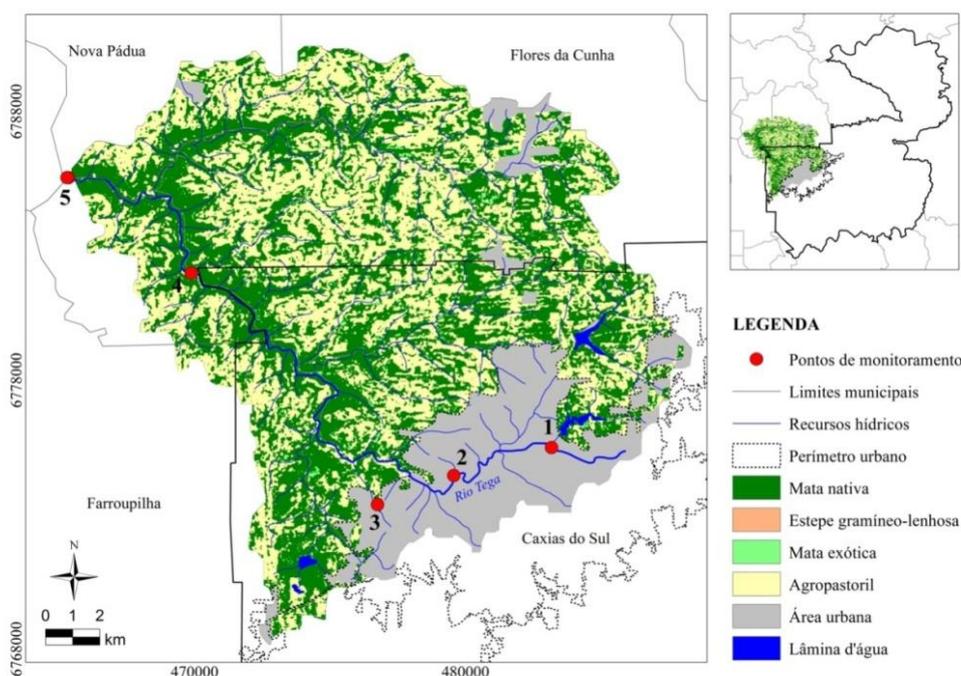
suspensos totais (SST), sólidos totais dissolvidos (STD) e oxigênio dissolvido (OD). Além disso, as amostras de sedimento foram igualmente caracterizados por meio de análises físico-químicas, como pH, umidade (U), MO e CTC, visando estabelecer relações entre estes parâmetros.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Descrição da área de estudo e definição dos pontos de amostragem

A Bacia do Rio Tega está inserida na Bacia Hidrográfica Taquari-Antas e situa-se entre as latitudes $29^{\circ} 0' 48,16''$ e $29^{\circ} 12' 52, 92''$ S e longitudes $51^{\circ} 21' 20,67''$ e $51^{\circ} 7' 9,53''$ O, no nordeste do estado do Rio Grande do Sul, região Sul do Brasil, apresentando perímetro de 116,81 km e drenando uma área de 294,76 km². Essa bacia se estende por parte dos municípios de Caxias do Sul, Flores da Cunha e Nova Pádua, embora cerca de 40% de sua área esteja inserida no perímetro urbano do município de Caxias do Sul (VIECELI et al., 2013), conforme ilustra a Figura 1. O Rio Tega, principal corpo d'água da bacia, nasce no perímetro urbano de Caxias do Sul, drena a zona urbana do município e, após um percurso de 34 km, alcança seu exutório no Rio das Antas, no limite dos municípios de Flores da Cunha e Nova Pádua (VIECELI et al., 2013).

Figura 1 - Mapa apresentando o uso e ocupação do solo na Bacia Hidrográfica do Rio Tega e pontos amostrados



O município de Caxias do Sul está localizado na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul, ocupando uma área de 1.644,296 km². Sua população no ano de 2016 foi estimada em 479.236 habitantes, sendo que aproximadamente 96% viviam na área urbana e 4% na área rural. As principais atividades econômicas do município são desenvolvidas nos ramos da indústria têxtil, de transformação de plásticos, de metalurgia, hortifrutigranjeiros e pecuária, constituindo o segundo polo metal-mecânico do país (IBGE, 2017).

Para a elaboração do presente estudo foram selecionados cinco pontos de amostragem tendo em vista o acesso, sua localização geográfica, bem como os usos do solo na área de influência direta, de acordo com a localização contemplada na Figura 1. Nessa bacia hidrográfica foram realizadas especificamente cinco campanhas, com coletas bimestrais, envolvendo a amostragem de sedimentos e água, com início em novembro de 2013 e término em julho de 2014. A Tabela 1 apresenta a caracterização dos pontos amostrados.

Tabela 1 - Descrição dos pontos de amostragem avaliados na Bacia Hidrográfica do Rio Tega

Ponto de amostragem	Descrição do local de coleta	Coordenadas no sistema UTM ²	
		E (<i>Easting</i>)	N (<i>Northing</i>)
1	Localizado nas proximidades de áreas residenciais, recebe aporte de drenagens pluviais e pequenos arroios	483185	6775491
2	Localizado em área densamente urbanizada e industrializada	479575	6774453
3	Afluente que drena a região do distrito industrial	476603	6773330
4	Localizado no reservatório da Central Geradora Hidrelétrica Dona Maria Piana	469881	6781985
5	Exutório da bacia, antes da entrada de suas águas no Rio das Antas	465295	6785536

²UTM: Universal Transversa de Mercator

2.2 Procedimentos de coleta

As amostras de sedimento foram coletadas utilizando-se pás de jardim, em áreas de remanso, e acondicionadas em embalagens de polietileno previamente lavadas com Extran alcalino 15% v/v e descontaminadas com HNO₃ 50% v/v, sendo preservadas a 4 °C até o momento da realização das análises.

No que se refere às amostras de água, estas foram coletadas em superfície seguindo as orientações descritas pelas NBR 9.897 e 9.898 (ABNT, 1987). Os frascos contendo as amostras foram acondicionados em recipientes apropriados e mantidos sob refrigeração a 4 °C até o início dos ensaios.

2.3 Caracterização das amostras de sedimento

Para as amostras de sedimento foram procedidos os ensaios de pH, U, MO e CTC, todas em duplicata, de acordo com métodos descritos e empregados por Cotta (2003) e Antunes et al. (2011).

Para a análise do teor de MO, as amostras foram inicialmente secas em estufa a 50 °C até massa constante e posteriormente submetidas à calcinação em forno mufla, a 550 °C por 4 h. O teor de MO foi determinado por meio da equação (1):

$$MO (\%) = (m_i - m_f / m_i) \times 100 \quad (1)$$

em que,

MO (%): percentual de matéria orgânica;

m_i: massa inicial (em g) da amostra de sedimento;

m_f: massa final (em g) da amostra de sedimento após a calcinação.

O teor total de umidade total (U%) das amostras foi determinado em duas etapas. Inicialmente, 5,0 g de amostra de sedimento *in natura* foram secas em estufa, a 60-65 °C por 36 h, sendo a umidade perdida na primeira etapa calculada por meio da Equação (2). Após o resfriamento, até a temperatura ambiente, a mesma amostra de sedimento foi submetida novamente ao aquecimento a 110 °C, por 24 h, sendo a umidade perdida na segunda etapa calculada por meio da Equação (3). Dessa forma, o teor de umidade total é obtido por meio da soma das perdas de umidade a 60-65 °C e a 100-110 °C (Equação (4)).

$$U_{(60-65\text{ }^{\circ}\text{C})}(\%) = 100 \cdot (m - m_1)/m \quad (2)$$

$$U_{(100-110\text{ }^{\circ}\text{C})}(\%) = (100 - U_{(60-65\text{ }^{\circ}\text{C})}) \cdot (m_1 - m_2)/m_1 \quad (3)$$

$$U(\%) = U_{(60-65\text{ }^{\circ}\text{C})}(\%) + U_{(100-110\text{ }^{\circ}\text{C})}(\%) \quad (4)$$

Em que,

m: massa (em g) da amostra de sedimento *in natura*;

m₁: massa (em g) da amostra de sedimento seca a 60-65 °C;

m₂: massa (em g) da amostra de sedimento seca a 100-110°C;

U (%) = teor de umidade total.

Para a determinação do pH, a cerca de 10 g das amostras de sedimento com granulometria menor que 250 µm, previamente secas em estufa por 24 h e a 50 °C, foram adicionados 25 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol/L e, após agitação ocasional por 30 min e posterior repouso por 1 h, determinou-se o pH da solução sobrenadante (CLAESSEN, 1997).

A quantidade total de cátions trocáveis que pode ser retida em um material é conhecida como CTC. Entende-se por CTC efetiva a capacidade de troca de cátions do sedimento ou a capacidade do sedimento em reter cátions, em um valor de pH próximo ao seu valor natural (RONQUIM, 2010).

A acidez (H₃O⁺ + Al³⁺) liberada pela reação com solução não tamponada de KCl pode ser designada como acidez real e é utilizada para determinar o que se denomina de CTC efetiva, isto é, a soma dos cátions metálicos totais trocáveis (Ca⁺², Mg⁺², K⁺, Na⁺) + (H₃O⁺ + Al³⁺) (COTTA, 2003).

Para a determinação dos cátions metálicos totais trocáveis foram pesados 2,50 g das amostras de sedimento com granulometria menor que 250 µm, previamente seca em estufa por 24 h e a 50 °C, adicionando-se 25,0 mL de CH₃COOH 1,0 mol L⁻¹. A suspensão foi agitada por 1 h e, então, foi determinado o pH, assim como o pH da solução de CH₃COOH. O valor desse parâmetro foi obtido por meio da Equação (5):

$$\text{Cátions metálicos trocáveis (cmol/kg)} = (\text{pH}_1 - \text{pH}_2) \quad (5)$$

em que:

pH₁: pH da suspensão;

pH₂: pH da solução de CH₃COOH.

Para a determinação da acidez trocável foram colocados 5,0 g de cada amostra de sedimento em um Erlenmeyer de 125,0 mL e adicionados 50,0 mL de KCl 1,0 mol/L. Agitou-se a mistura manualmente algumas vezes, deixou-se em repouso durante 30 min e filtrou-se em papel de filtro, adicionando-se duas porções de 10,0 mL de KCl 1,0 mol/L. Adicionaram-se ao filtrado 6 gotas de fenolftaleína a 0,10% (m/v) e titulou-se com solução padronizada de NaOH 0,01 mol/L. O valor desse parâmetro foi obtido por meio da Equação (6):

$$\text{Acidez trocável (cmol}_c\text{/kg)} = (M \times V \times 100) / m \quad (6)$$

em que:

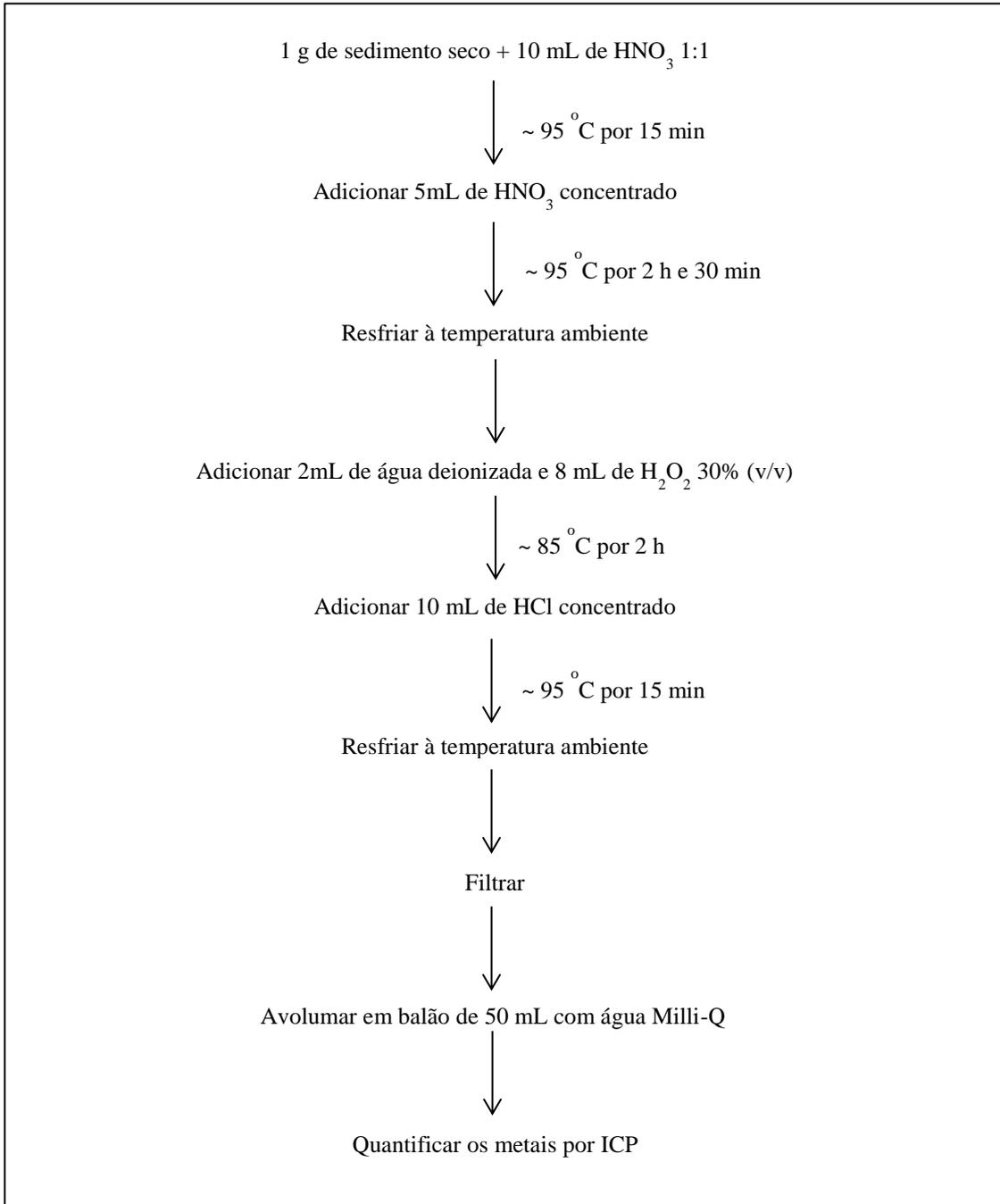
M: concentração (em mol/L) da solução de NaOH;

V: volume (em mL) de NaOH gastos na titulação;

m: massa (em g) da amostra de sedimento.

Para a quantificação dos metais biodisponíveis, as amostras de sedimento secas com granulometria menor que 63 µm foram previamente digeridas em sistema aberto e por via úmida, com aquecimento convencional a 95 °C, em um bloco digestor na presença de HNO₃, HCl e H₂O₂, com base no método 3050-B proposto pela *Environmental Protection Agency* (EPA). As soluções foram então filtradas e avolumadas para 50 mL com água Milli-Q, sendo a determinação realizada por ICP-OES. O detalhamento deste método encontra-se sumarizado no esquema da Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma indicando o detalhamento do método EPA 3050-B



Para a quantificação dos metais biodisponíveis foi utilizado um espectrômetro de ICP-OES Série iCAP7000, da marca Thermo Scientific, com visão em modo axial. O sistema óptico foi previamente calibrado com uma solução de referência multielementar, sendo realizado o alinhamento da tocha. As linhas espectrais foram selecionadas, considerando-se as intensidades dos sinais de emissão, sensibilidade e ausência de interferências. A Tabela 2 apresenta as condições instrumentais utilizadas para a quantificação desses metais nas amostras de sedimento.

Tabela 2 - Parâmetros operacionais do espectrômetro de ICP-OES para a quantificação dos metais biodisponíveis

Parâmetro	Condição
Potência da radiofrequência	1150 W
Vazão do gás auxiliar	0,5 L/min
Vazão do gás de nebulização	0,2 L/min
Rotação da bomba	45 rpm
Visão	Axial
Pressão do nebulizador	240 kPa

As leituras dos padrões de calibração, dos padrões de controle e das amostras de sedimento digeridas, por sua vez, foram realizadas nos comprimentos de onda descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Seleção dos comprimentos de onda para a quantificação de Al, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn

Elemento	λ (nm)
Al	309,27
Cd	228,80
Pb	220,35
Cu	324,75
Cr	283,56
Ni	221,65
Zn	213,86

As curvas de calibração foram preparadas a partir da solução referência multielementar dos metais a 1000 mg/L, nas concentrações de 0,05, 0,10, 0,50 e 1,0 mg/L.

A qualidade dos resultados analíticos foi acompanhada com o uso de um branco analítico. Em seguida, foi realizada a leitura do padrão de controle e das amostras. Em alguns casos foram necessárias diluições das amostras, pois estas se encontravam em concentrações mais elevadas que as utilizadas na curva analítica. Os níveis de recuperação dos metais biodisponíveis foram avaliados utilizando-se um material de referência certificado (RM 8704 / *Bufalo River Sediment*), analisado em triplicata e que foi submetido ao mesmo procedimento de digestão utilizado para as amostras de sedimento.

2.4 Procedimentos de análise das amostras de água superficial

As amostras de água superficial foram analisadas pelo Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM) da Universidade de Caxias do Sul, com base nos métodos propostos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2012) (Tabela 4). A quantificação dos metais, por sua vez, foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com chama (AAS) AAnalyst 200 da Perkin Elmer. Além disso, foram analisados *in loco*, através de sonda multiparâmetros Horiba U50, o teor de sólidos totais dissolvidos (STD), oxigênio dissolvido (OD), condutividade e pH.

Tabela 4 - Análises físico-químicas procedidas nas amostras de água superficial

Parâmetro	Unidade	Método analítico	LOD ^(a)
Alumínio total	mg Al/L	Standard Methods 3030 E e 3111-Al D	0,10
Cádmio total	mg Cd/L	Standard Methods 3030 E e 3111 B	0,02
Chumbo total	mg Pb/L	Standard Methods 3120 B	0,118
Cianeto total	mg CN/L	Standard Methods 4500-CN C e E	0,01
Cobre total	mg Cu/L	Standard Methods 3030 E e 3111 B	0,023
Cromo total	mg Cr/L	Standard Methods 3030 E e 3111 B	0,04
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	mg O ₂ /L	Standard Methods 5210 B	1
Demanda química de oxigênio (DQO)	mg O ₂ /L	Standard Methods 5220 B	5
Níquel total	mg Ni/L	Standard Methods 3120 B	0,053
Sólidos suspensos totais (SST)	mg/L	Standard Methods 2540	10
Sólidos totais	mg/L	Standard Methods 2540 D	10
Zinco total	mg Zn/L	Standard Methods 3030 E e 3111 B	0,034
Determinação em campo			
pH	-	HORIBA U50 - multiparâmetros	-
Condutividade	µs/cm	HORIBA U50 - multiparâmetros	-
Oxigênio dissolvido (OD)	mg O ₂ /L	HORIBA U50 - multiparâmetros	-
Sólidos dissolvidos totais (SDT)	mg/L	HORIBA U50 - multiparâmetros	-

^(a)LOD: Limite de detecção do método

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Amostras de água superficial

Na Tabela 5 são apresentadas as concentrações totais dos metais para as amostras de água superficial, em comparação aos parâmetros mencionados na Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) n° 357/2005, a qual dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Conforme a Resolução número 121/2012 do Conselho de Recursos Hídricos (CRH) do

estado do Rio Grande do Sul, o rio Tega está enquadrado na classe 2, contudo, de acordo com os resultados obtidos no presente estudo, suas águas podem ser classificadas como Classe III no que se refere à presença de metais e cianetos, já que são evidenciados valores que não estão em conformidade com o predisposto na legislação. Muito embora as concentrações de Cd e Pb, além de cianetos, tenham ficado abaixo do LOD do método em algumas campanhas, não representando indícios de poluição por influência antrópica recente.

Nos pontos de amostragem 1 e 2, identifica-se a presença dos metais Cu, Ni, Zn, Cr, além de cianetos, parâmetros esses associados a despejos industriais, sendo os metais utilizados nas indústrias galvanotécnicas, além de outras atividades industriais. De acordo com Pereira (2003), a maioria dos compostos que contém cianeto provém de atividades humanas, destacando-se os efluentes das indústrias galvânicas e químicas, o processamento de minérios, a exaustão veicular e a lixiviação de pesticidas.

A Tabela 6 apresenta os resultados das análises físico-químicas realizadas com as amostras de água superficial. Para os pontos de amostragem 1, 2 e 3, os quais estão localizados em área urbanizada, foram observados os maiores valores para condutividade, DBO, DQO, cianetos, SST, STD e ST, além dos menores valores de OD, caracterizando águas com altos graus de poluição. Nesse sentido, é importante ressaltar que no ponto de amostragem 1 observam-se valores para OD próximos aos verificados nos pontos de amostragem 4 e 5, o que pode ser justificado pela maior turbulência das águas que é promovida nesse local. Quege e Siqueira (2005) destacam que a avaliação do parâmetro OD é um fator importante na autodepuração, que é o restabelecimento do equilíbrio do meio aquático por mecanismos naturais. O mesmo autor destaca ainda que durante a autodepuração, os compostos orgânicos são convertidos em compostos inertes e não prejudiciais aos rios do ponto de vista ecológico. Assim, é importante destacar a capacidade de autodepuração dos corpos hídricos em estudo, especialmente em função do relevo característico, com significativa declividade e presença de acidentes geográficos como cachoeiras e corredeiras.

Para o ponto de amostragem 5, os valores para condutividade, DBO, DQO e STD e SST são menores em relação aos outros pontos de amostragem e, além disso, os valores de OD são consideravelmente superiores. É importante destacar que o referido ponto de amostragem está localizado em uma zona de maior turbulência das águas, local onde o Rio Tega deságua no Rio das Antas. Por esse motivo, fica evidente, com base na

análise dos parâmetros mencionados, que o mesmo é o que menos sofre influência direta de ações antrópicas. Do mesmo modo, características similares podem ser observadas para o ponto de amostragem 4, o qual também está localizado em local que não recebe diretamente despejos urbanos.

O incremento de sólidos (suspensos, totais e dissolvidos) em um recurso hídrico pode ter origem natural ou antrópica. A dissolução e o carreamento de compostos do solo e das rochas e a decomposição de MO constituem-se nas principais fontes naturais de sólidos na água. Já as fontes antrópicas vinculadas às concentrações de sólidos estão relacionadas ao lançamento de despejos domésticos e industriais, bem como à drenagem de áreas agrícolas e zonas urbanas.

As concentrações de DBO em corpos d'água são provocadas por despejos de origem predominantemente orgânica, enquanto o aumento da DQO se deve principalmente a despejos de origem industrial. Não existem critérios fixos para valores aceitáveis de DQO na água, mas corpos hídricos com alta DQO podem apresentar déficit de oxigênio para os organismos aquáticos (NIEWEGLOWSKI, 2006).

Além disso, as baixas taxas de OD podem ser relacionadas ao despejo de efluentes, quer sejam estes de origem doméstica ou industrial, principalmente aos que contêm sabões, fosfatos, amoníacos e resíduos orgânicos, o que favorece a atividade biológica e, conseqüentemente, o consumo de oxigênio (QUEGE; SIQUEIRA, 2005).

Assim como todos os demais parâmetros descritos, a condutividade expressa a capacidade que a água tem de conduzir a eletricidade em função da presença de substâncias dissolvidas, sendo diretamente proporcional à concentração iônica (LIBÂNIO, 2005). Esse parâmetro indica possíveis modificações na qualidade da água, principalmente no que diz respeito à concentração mineral.

Águas que apresentam baixos valores de pH podem potencializar a solubilização e liberação de metais adsorvidos em sedimentos, influenciando as concentrações de fósforo e nitrogênio. O pH médio das amostras manteve-se na faixa neutra para todos os pontos amostrados, porém na campanha 5, para todos os pontos de amostragem avaliados, houve uma variação de 5,81 (ponto de amostragem 2) para 6,07 (ponto de amostragem 4).

Tabela 5 - Resultados para a concentração de metais e cianetos nas amostras de água superficial

Ponto de amostragem	Campanha	Al total (mg Al/L)	Cd total (mg Cd/L)	Pb total (mg Pb/L)	Cu total (mg Cu/L)	Ni total (mg Ni/L)	Zn total (mg Zn/L)	Cr total (mg Cr/L)	Cianeto total (mg CN/L)
1	1	0,438	<0,02	<0,118	0,742	0,560	1,146	0,483	0,245
	2	0,350	<0,02	<0,118	0,056	<0,053	0,091	<0,04	0,030
	3	0,020	<0,02	<0,118	0,467	0,124	0,044	0,100	0,030
	4	0,240	<0,02	<0,118	0,034	0,124	0,084	<0,04	0,060
	5	0,470	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,078	<0,04	<0,01
2	1	0,156	<0,02	<0,118	0,305	0,389	0,599	0,237	0,149
	2	0,588	<0,02	<0,118	0,266	0,093	<0,034	<0,04	0,394
	3	0,200	<0,02	<0,118	0,648	0,292	1,024	0,670	0,490
	4	2,880	<0,02	<0,118	0,246	0,229	0,649	0,420	0,040
	5	0,590	<0,02	<0,118	0,160	0,153	0,366	0,870	0,080
3	1	0,282	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,101	<0,04	<0,01
	2	0,214	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,141	0,062	<0,01
	3	0,100	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,197	<0,04	0,020
	4	0,370	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,121	<0,04	<0,01
	5	0,380	<0,02	<0,118	0,032	0,070	0,136	0,110	<0,01
4	1	0,264	<0,02	<0,118	0,040	0,134	0,120	0,790	<0,01
	2	0,637	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,034	<0,04	<0,01
	3	0,290	<0,02	<0,118	0,034	0,069	0,173	0,070	<0,01
	4	0,440	<0,02	<0,118	0,023	0,082	0,134	0,060	0,020
	5	0,310	<0,02	<0,118	0,038	0,054	0,138	0,100	<0,01
5	1	0,178	<0,02	<0,118	<0,023	0,090	0,107	0,040	<0,01
	2	0,382	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,034	<0,04	<0,01
	3	0,340	<0,02	<0,118	0,050	<0,053	0,052	<0,04	<0,01
	4	0,510	<0,02	<0,118	0,028	0,080	0,146	0,060	0,020
	5	0,470	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,078	<0,04	<0,01
Classes I e II		0,1	0,001	0,01	0,009	0,025	0,18	0,05	0,005
Classe III		0,2	0,01	0,033	0,013	0,025	5	0,05	0,022

Tabela 6 - Resultados referentes às análises físico-químicas das amostras de água superficial

Ponto de amostragem	Campanha	Condutividade a 20 °C (µS/cm)	DBO (mg O ₂ /L)	DQO (mg O ₂ /L)	pH a 25 °C	SST (mg/L)	ST (mg/L)	STD (mg/L)	OD (mg O ₂ /L)
1	1	281	21,1	48	7,84	24,8	244	183	10,3
	2	276	12,7	34	7,15	<10,0	183	180	7,5
	3	257	12,8	23	7,85	17,6	166	167	10,3
	4	330	21,8	51	7,29	15,6	201	214	8,6
	5	214	2,5	9	6,05	12,4	178	186	11,5
2	1	394	30,6	60	7,55	18,4	290	256	5,8
	2	383	21,1	54	7,19	18,0	199	249	6,1
	3	350	22,8	55	7,55	24,0	249	235	7,6
	4	376	81,6	188	6,85	50,0	285	244	6,4
	5	329	48,6	64	5,81	16,8	223	255	9,0
3	1	349	24,6	45	7,31	14,0	201	277	5,2
	2	246	10,0	21	6,69	11,5	140	160	4,2
	3	437	23,9	46	7,24	18,4	257	284	3,0
	4	377	29,2	62	6,8	43,6	226	246	2,4
	5	256	14,5	40	5,92	<10,0	177	230	5,0
4	1	230	7,7	23	7,66	<10,0	<10	163	10,7
	2	268	5,8	14	7,80	12,0	182	174	11,0
	3	260	5,6	21	7,56	<10,0	202	170	11,7
	4	98	18,2	36	7,16	20,8	178	64	11,1
	5	143	7,0	19	6,07	<10,0	140	120	14,7
5	1	163	4,5	14	7,45	<10,0	134	106	13,5
	2	178	<1,0	6	7,54	<10,0	134	116	12,6
	3	173	3,5	7	7,37	<10,0	143	113	11,9
	4	248	17,1	33	7,15	13,6	207	161	12,4
	5	91	2,5	9	6,05	<10,0	117	155	16,6

3.2 Amostras de sedimento

A Tabela 7 apresenta os resultados de CTC, pH, U e MO para as amostras de sedimento.

Tabela 7 - Caracterização físico-química das amostras de sedimento

Ponto de amostragem	Campanha	CTC (cmol _c kg ⁻¹)	pH	U (%)	MO (%)
1	1	13,2±0,79	6,11±0,06	36,3±0,37	8,9±0,36
	2	13,0±0,35	5,98 ±0,27	34,7±0,03	7,3±0,19
	3	13,7±0,32	6,12±0,04	35,9±0,15	6,0±0,18
	4	16,1±0,28	6,11±0,15	41,7±0,02	8,6±0,40
	5	8,9±2,18	5,72±0,44	31,1±0,04	6,6±0,14
2	1	9,1±0,51	5,23±0,12	25,3±0,05	3,9±0,30
	2	10,3±0,33	6,04±0,01	36,7±0,06	4,7±0,25
	3	10,8±0,79	6,20±0,08	37,8±0,09	4,2±0,15
	4	13,4±1,12	6,14±0,28	34,4±0,03	6,6±0,30
	5	9,8±0,53	5,40±0,03	42,7±0,03	7,4±0,48
3	1	9,9±0,54	5,28±0,09	45,6±0,91	9,0±0,48
	2	7,6±0,80	5,32±0,13	54,8±0,03	10,0±0,02
	3	9,8±0,49	5,56±0,17	41,4±0,05	7,8±0,28
	4	7,4±0,35	5,05±0,00	36,0±0,04	6,6±0,16
	5	8,8±0,97	5,14±0,04	38,3±0,02	5,0±0,32
4	1	8,0±0,64	5,82±0,12	9,0±0,59	10,8±0,33
	2	14,3±1,26	6,16±0,01	16,3±0,06	22,4±0,29
	3	11,5±1,88	5,91±0,08	14,5±0,05	12,3±0,59
	4	11,2±0,64	5,33±0,37	15,2±0,04	14,4±0,12
	5	15,3±0,64	5,86±0,06	20,3±0,06	14,9±0,64
5	1	7,5±2,33	5,53±0,13	2,5±0,44	4,8±0,18
	2	14,0±0,37	6,14±0,01	4,0±0,02	5,9±0,15
	3	17,1±0,42	6,19±0,07	5,3±0,05	17,3±0,08
	4	6,9±0,81	5,83±0,04	5,5±0,02	6,1±0,14
	5	4,6±0,81	5,87±0,02	6,6±0,03	3,78±0,17

Os sedimentos com teores de MO superiores a 10% em peso seco são considerados orgânicos, enquanto os sedimentos minerais (inorgânicos) são caracterizados por apresentarem um teor de MO inferior a esse valor. Nesse caso, em sua constituição, pode predominar sílica,

argila e compostos de cálcio, ferro e manganês, entre outros (ANTUNES et al., 2011; ESTEVES, 2011).

Nesse estudo, os teores de MO ficaram abaixo de 10% em todas as campanhas nos pontos de amostragem 1, 2, 3 e 5, exceto na campanha 3 para esse último ponto, o que pode indicar uma tendência para a solubilização dos minerais para coluna d'água (CAMPAGNA et al., 2008). Para o ponto de amostragem 4, por outro lado, os valores de MO ficaram acima de 10% em todas as campanhas.

Os metais nos sedimentos estão associados prioritariamente à MO e frações de granulometria fina (argila, silte e areia fina); óxidos de ferro e manganês, ou precipitados como hidróxidos, sulfetos ou carbonatos (ZHOU et al., 2014). Além disso, um aumento de pH pode aumentar a adsorção dos metais às partículas mais finas do sedimento, devido à diminuição na concorrência pelos sítios de ligação, entre íons H_3O^+ e cátions metálicos (FAGNANI et al., 2011). Palanques et al. (2017) afirma que pesquisas têm relacionado os mecanismos de acumulação de Cr, Cu, Pb e Zn à complexação com MO e precipitação e coprecipitação de carbonatos.

O pH das amostras de sedimento em todas as campanhas variou de 5,05 a 6,20, indicando um caráter ácido, o que pode favorecer a mobilidade dos metais e sua solubilização, aumentando o risco de remobilização ao meio ambiente. Antunes et al. (2008) e Monroy, Veiga & Sostoa (2014) obtiveram resultados que relacionavam baixos valores de pH com altos teores de MO (superior a 10%) em estado de decomposição, o que não foi constatado no presente estudo.

O teor de umidade indica a presença de substâncias higroscópicas, estando relacionado com a textura e estrutura granulométrica do sedimento, além do conteúdo de MO. O teor de umidade total (U%) das amostras estudadas variou de 25,3 a 54,8% para os pontos de amostragem 1, 2 e 3, e ficou abaixo de 20,3% para todas as amostras dos pontos de amostragem 4 e 5. No ponto 5, em particular, pode-se notar baixos teores de MO e umidade, os quais têm relação intrínseca com a localização específica do ponto de amostragem, situado em uma região de maior turbulência das águas e mais distante dos centros urbanos. Nesse sentido, valores acima de 20% podem representar um alto potencial na dissolução de íons, acarretando em uma alta capacidade de troca iônica (ANTUNES et al., 2011). Valores abaixo de 10% para o ponto de amostragem 5 podem

estar associados à constituição mineralógica do sedimento, já que nesse local há uma zona de turbulência nas águas, o que também pode explicar os resultados dispersos para a CTC nesse local. Valores de CTC maiores que $5,0 \text{ cmol}_c\text{kg}^{-1}$ representam uma alta capacidade de troca de cátions, o que foi observado em todas as amostras, exceto no ponto de amostragem 5, em todas as campanhas. Nesse sentido, a capacidade de armazenamento de íons metálicos é representada pela CTC, sendo que valores baixos de CTC indicam que a amostra tem pequena capacidade para reter cátions em forma trocável (RONQUIM, 2010).

3.2.1 Metais biodisponíveis em sedimentos

Os resultados para a concentração de metais biodisponíveis estão sumarizados na Tabela 8. Em termos de concentração absoluta, foi constatada a seguinte ordem crescente de valores: $\text{Cd} < \text{Pb} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Zn} < \text{Cr}$.

Tabela 8 - Resultados das concentrações de metais biodisponíveis nas amostras de sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Tega

Ponto de amostragem	Campanha	Al (%)	Cd (mg Cd/kg)	Pb (mg Pb/kg)	Cu (mg Cu/kg)	Ni (mg Ni/kg)	Zn (mg Zn/kg)	Cr (mg Cr/kg)
1	1	3,54	< 0,50	33,05	478,4	449,1	421,0	550,3
	2	3,67	<0,50	36,21	533,9	394,7	390,0	277,7
	3	3,75	< 0,50	40,72	519,6	461,7	341,1	728,1
	4	4,43	< 0,50	59,41	1.145,7	1.038,4	517,4	1.907,7
	5	2,60	< 0,50	37,45	171,2	210,3	218,5	226,9
	Média	3,60	< 0,50	41,37	569,8	510,8	377,6	738,1
2	1	4,77	0,10	55,53	351,6	319,9	826,5	730,0
	2	3,80	0,13	56,07	230,2	178,9	720,7	421,4
	3	3,80	0,13	53,99	245,4	205,5	843,0	469,6
	4	4,20	0,23	60,45	422,1	379,5	1.202,8	998,0
	5	3,59	0,32	60,92	326,4	192,5	767,3	615,2
	Média	4,03	0,18	57,39	315,2	255,2	872,0	646,8
3	1	3,55	0,24	24,76	155,1	57,8	505,4	315,5
	2	2,81	0,13	23,58	115,2	40,9	647,7	234,4
	3	3,39	0,14	17,78	119,3	35,7	427,2	225,2
	4	3,03	<0,50	13,49	107,5	35,6	600,3	208,2
	5	3,24	0,26	9,39	82,8	20,3	428,6	123,8
	Média	3,20	0,19	17,80	116,0	38,1	521,8	221,4
4	1	3,50	<0,50	32,76	307,9	217,0	725,0	505,5
	2	3,60	<0,50	28,03	257,1	157,0	642,1	344,9
	3	3,30	<0,50	29,28	261,5	176,2	744,9	443,4
	4	3,30	<0,50	29,96	206,7	142,4	551,4	350,0
	5	3,30	<0,50	30,97	203,1	148,7	557,9	421,8
	Média	3,40	<0,50	30,20	247,2	168,3	644,2	413,1
5	1	3,61	< 0,50	28,81	264,8	149,1	383,7	252,2
	2	4,38	< 0,50	27,37	264,8	252,2	538,7	252,2
	3	3,56	< 0,50	33,81	416,3	307,0	1374,0	825,0
	4	3,26	< 0,50	22,60	145,4	76,5	259,6	181,2
	5	2,74	< 0,50	26,92	108,1	73,1	250,2	168,3
	Média	3,51	< 0,50	27,90	239,9	171,6	561,2	335,8
TEL		-	0,596	35	35,7	18	123,1	37,3
PEL		-	3,53	91,3	197	36	315	90

Para sedimentos não há legislação nacional que dispõe acerca da sua qualidade no ambiente natural, exceto a Resolução do CONAMA nº 454/2012 (BRASIL 2012), que disciplina a dragagem e disposição dos sedimentos dragados e utiliza como referência publicações oficiais canadenses e norte-americanas, como por exemplo, critérios de avaliações com limites determinados pelo Conselho Canadense de Ministérios de Meio Ambiente – *Canadian Council of Ministers of the Environment*. Nesse sentido, visando à avaliação da qualidade de sedimentos, adotam-se os valores-guia de qualidade de sedimento (VGQS).

Os VGQS são valores numéricos de concentração de contaminantes individuais inorgânicos (metais e metaloides) e orgânicos (um amplo número de diferentes compostos) estatisticamente definidos com base em associações de valores da concentração química desses contaminantes em sedimentos e resultados de testes de toxicidade (aguda e crônica), e que são realizados com um grande número de diferentes organismos-teste, a partir dos quais são estabelecidas relações de causa (concentração de contaminantes) e efeito (resposta biológica de organismos bentônicos).

Para ambientes de água doce, adota-se o *Threshold Effects Level* – TEL (nível de efeito limiar) e o *Probable Effects Level* – PEL (nível de efeito provável). O TEL representa a concentração abaixo da qual se espera baixa probabilidade da ocorrência destes efeitos, enquanto o PEL representa a concentração acima da qual são previsíveis esses efeitos (MOZETO, 2006; CAMPOS, 2012).

Para os pontos de amostragem 1, 2, 4 e 5 foram encontradas concentrações de Cu, Ni, Zn e Cr acima do estabelecido para PEL em todas as campanhas, exceto para o Zn na campanha 5, no ponto de amostragem 1, além de Cu e Zn no ponto de amostragem 5, nas campanhas 4 e 5. Já para o ponto de amostragem 3, apenas Zn e Cr encontram-se acima dos valores estipulados para PEL.

De um modo geral, as maiores concentrações de metais biodisponíveis presentes em sedimentos foram observadas nos pontos de amostragem 1 e 2, os quais estão situados no trecho urbanizado da referida bacia. Por outro lado, as menores concentrações foram observadas no ponto de amostragem 3, embora esse ponto, juntamente com o ponto de amostragem 2, tenha apresentado as maiores concentrações de Cd, mesmo que situados abaixo do estabelecido para

PEL. Tal fato não condiz com as características da região amostrada, já que o local drena uma área urbanizada pertencente ao distrito industrial do município, o que poderia representar uma maior concentração dos elementos estudados. Considerando os pontos de amostragem 4 e 5, os valores obtidos estão situados em faixas intermediárias entre os demais pontos estudados.

Em um estudo similar realizado por Antunes et al., no ano de 2011, na mesma bacia hidrográfica, foi constatado que as espécies metálicas Cu, Ni, Pb e Zn apresentaram as menores concentrações na foz do Rio Tega (Cu = 3,25 mg/kg; Ni = 0,60 mg/kg, Pb = 1,34 mg/kg; Zn = 2,36 mg/kg), dentre os pontos analisados. Esses resultados foram associados ao fato de que o sedimento pode ficar retido na barreira de contenção formada na Central Geradora Hidrelétrica Dona Maria Piana, localizada à montante, a qual não fora analisada naquele estudo. Tais conclusões corroboram parcialmente os resultados obtidos no presente estudo, na medida em que o ponto de amostragem 4, localizado na barragem da Central Geradora Hidrelétrica Dona Maria Piana, apresenta resultados semelhantes ao ponto de amostragem 5, embora as concentrações obtidas sejam superiores às aquelas obtidas por Antunes et al. (2011). Nesse sentido, pode estar ocorrendo acúmulo de espécies metálicas na barragem, bem como o transporte de íons para o Rio das Antas, do qual o Rio Tega é afluente.

Além disso, Antunes et al. (2011) também avaliou o local caracterizado como ponto de amostragem 2 no presente estudo, obtendo os seguintes resultados: Cd = 0,11 mg/kg; Cr = 17,99 mg/kg; Cu = 29,09 mg/kg; Ni = 14,43 mg/kg; Pb = 5,02 mg/kg e Zn = 45,71 mg/kg, os quais são consideravelmente inferiores aos resultados aqui apresentados, exceto para Cd (média de 0,18 mg/kg). Contudo, naquele estudo, dentre os pontos estudados, este foi um dos que apresentou os maiores teores destes metais, o que foi associado ao acúmulo de MO no local.

Rodrigues et al. (2015), em um estudo realizado no rio Gravataí, na bacia hidrográfica que também se localiza na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul, obteve as seguintes concentrações médias de metais para amostras de sedimento: Cd = 2,30 mg/kg; Cr = 66,3 mg/kg; Cu = 78,5 mg/kg; Ni = 29,6 mg/kg e Zn = 288,00 mg/kg. Em comparação com o presente estudo, apenas o valor médio para Cd se apresentou superior aos dados obtidos para a Bacia Hidrográfica do Rio Tega, em todos os pontos de amostragem. Já para Cr, as concentrações são na ordem de até 10 vezes superiores, em comparação aos valores médios obtidos naquele trabalho.

De um modo geral, as maiores concentrações de metais biodisponíveis foram observadas nos pontos de amostragem 1 e 2, juntamente com o ponto de amostragem 4 e, como visto anteriormente, esses mesmos pontos apresentam altas CTC médias, em comparação aos demais pontos de amostragem. A CTC evidencia a habilidade do sedimento em reter e trocar íons positivamente carregados na superfície coloidal, representando a quantidade total de cátions retidos à superfície desses materiais em condição permutável ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) (RONQUIM, 2010). Os valores de CTC maiores que $5,0 \text{ cmol}_e\text{kg}^{-1}$ evidenciam uma alta capacidade de troca, ou seja, a disponibilidade dos metais nos sedimentos depende de quão forte é a interação ligante/substrato geoquímico (COTTA, REZENDE E PIOVANI, 2006).

No presente estudo, apenas a CTC apresentou uma relação direta com os teores de metais biodisponíveis nos sedimentos. Nesse contexto, resultados similares foram obtidos em outros estudos. Yuan et al. (2014), por exemplo, observaram que para amostras com pH variando entre 6,6 e 8,4 (média de 7,5), não foi observada relação significativa entre o teor de MO e a concentração de metais. Em adição, em outro estudo realizado por Lemes (2001), também não foi evidenciada correlação entre metais biodisponíveis e MO. Já Monroy, Veiga e Sostoa (2014) verificaram que o teor de MO estava positivamente relacionado com a concentração de Cu, Zn, Cd e Co, enquanto o pH estava negativamente relacionado ao teor de MO e todas as concentrações de metais nos sedimentos.

Muitas indústrias em Caxias do Sul iniciaram sua implantação na década de 1970 e a urbanização no município está interligada com esse fato (CORRÊA et al., 2012). Aliado a isso, o rio Tega, que drena o município, vem sendo o recurso hídrico que atua como canal para o afastamento de efluentes oriundos de fontes pontuais, como residências e também de indústrias, cujo sistema de tratamento de efluentes não é suficiente para atender aos padrões de lançamento previstos pela legislação estadual. A drenagem das áreas urbanizadas da bacia também contribui para a degradação da qualidade das águas, tendo em vista que durante eventos de precipitação, o escoamento superficial gerado pela chuva promove o arraste de MO, partículas de solo e resíduos sólidos para os corpos hídricos, aumentando a concentração de poluentes.

3.2.2 Taxas de recuperação dos metais

O limite de quantificação (LQM) do método e os coeficientes de determinação (R^2) para cada metal encontram-se na Tabela 9. Já a Tabela 10 apresenta os resultados referentes às taxas de recuperação para os metais Al, Cd, Cr, Pb, Ni e Zn do material certificado RM 8704 / *Bufalo River Sediment*. Para o metal Cu não há valor de concentração definido nesse material certificado e, por este motivo, o mesmo não foi incluído nessa análise. Todos os metais, com exceção do Cr, apresentaram recuperação maior do que 95%, enquanto que para o Cr a taxa foi de 82,2%, o que pode ser explicado pelo fato de que este metal, sendo um elemento refratário, está fortemente ligado a silicatos de difícil solubilização. Outros trabalhos como os de Sussulini e Arruda (2006) e Antunes et al. (2008), encontraram igualmente baixa recuperação para o elemento em questão. Os resultados obtidos mostram que os metais estudados encontram-se dentro da faixa de recuperação recomendada para esses elementos, uma vez que a maioria dos procedimentos analíticos de validação adotam como aceitável a faixa entre 70 e 120% (FURTADO, 2007).

Tabela 9 - Limites de quantificação (LQM) do método e coeficientes de determinação (R^2) obtidos na etapa de calibração

Elemento	LQM (mg/kg)	R^2
Al	1,00	0,9999
Cd	0,50	1,0000
Pb	1,00	0,9999
Cu	0,50	1,0000
Cr	0,50	1,0000
Ni	0,50	1,0000
Zn	0,50	0,9979

Tabela 10 - Dados de recuperação para os metais do material certificado RM 8704 / *Bufalo River Sediment*

Metal	Valores (mg/kg)		Recuperação (%)	LOD (mg/L)
	Certificado	Experimental		
Al	6,10 ± 0,18*	5,91 ± 0,19*	96,9	0,08
Cd	2,94 ± 0,29	2,89 ± 0,14	98,3	0,01
Cr	121,9 ± 3,8	100,2 ± 2,3	82,2	0,02
Pb	150 ± 17	144 ± 5	96,0	0,03
Ni	42,9 ± 3,7	41,1 ± 0,25	95,8	0,03
Zn	408 ± 15	397 ± 3	97,3	0,01

* Valores em %

4 CONCLUSÕES

Os resultados do presente estudo permitiram concluir que a bacia estudada é caracterizada pela influência da concentração populacional e industrial existente na área urbana do município de Caxias do Sul.

Os valores de concentração encontrados para os metais biodisponíveis foram maiores para as amostras de sedimento em comparação às amostras de água superficial, mostrando que os mesmos são importantes compartimentos acumuladores de espécies metálicas, especialmente Cu, Ni, Zn e Cr, com concentrações superiores aos valores de PEL. As maiores concentrações de metais em sedimento foram observadas nos pontos de amostragem 1 e 2, localizados na área urbana, enquanto que no ponto de amostragem 3, as concentrações médias foram as menores, embora o referido ponto drene as águas do distrito industrial do município. Além disso, no ponto de amostragem 4, localizado em uma barragem, pode estar ocorrendo o acúmulo de espécies metálicas, devido às condições lânticas, uma vez que se trata de um barramento hidrelétrico. Os resultados para o ponto de amostragem 5 indicam que o rio Tega pode atuar como transportador de íons metálicos para o rio das Antas, já que se trata do exutório da bacia hidrográfica de estudo.

No que se refere à qualidade das águas superficiais, nos pontos de amostragem 1, 2 e 3 estão os locais com a pior qualidade, os quais são influenciados diretamente pela sua localização, pertencendo ao trecho localizado na área urbana, que conta com maior presença industrial e populacional, e conseqüentemente, despejos de efluentes e esgotos. Por outro lado, os pontos de amostragem 4 e 5 apresentam melhor qualidade, em comparação aos pontos de amostragem 1, 2 e 3. É importante ressaltar que a origem dos referidos contaminantes estudados pode estar associada à característica industrial da região, com forte presença de indústrias galvânicas que

realizam tratamentos de superfície, particularmente cromagem, niquelagem, zincagem e cobreagem, além da anodização (Al).

Por fim, os resultados desse estudo ressaltam a importância de monitorar a qualidade dos sedimentos e de promover um controle eficiente das fontes locais de poluição. No entanto, ainda é necessário avançar no desenvolvimento de novas estratégias e introduzir novas ferramentas para gestão ambiental para os recursos hídricos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Secretaria de Meio Ambiente (SEMMA) do município de Caxias do Sul e ao Instituto de Saneamento Ambiental (ISAM) da Universidade de Caxias do Sul pelo apoio.

REFERÊNCIAS

- ABUBACKER, M. N., SATHYA, C. In vitro phytoremediation potential of heavy metals by duck weed *Lemna polyrrhiza* L. (Lemnaceae) and its combustion process as manure value. *Journal of Environment and Biotechnology Research*, Vol. 6, No. 1, Pages 82-87, 2017
- ALLOWAY, B. J. 2013. **Heavy metals in soils**. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. *Environmental Pollution*, vol. 22. Netherlands: Springer Netherlands.
- ALVES, R. I. S. Metal concentrations in surface water and sediments from Pardo River, Brazil: Human health risks. **Environmental Research**. 133(2014) 149–155
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington: Centennial Edition, ed. 22, 2012.
- ANTUNES, M. et al. Avaliação dos parâmetros físico-químicos e do teor de metais em amostras de sedimento de uma microbacia gaúcha. **Geochimica Brasiliensis**, 22(3) 178-188, 2008
- ANTUNES, M. et al. **Avaliação preliminar de impactos ambientais através da determinação de metais em sedimentos de bacias urbanas**. In: Engenharia de Sedimentos na busca de soluções para problemas de erosão e assoreamento. Orgs.: Lima, J. E. F.; Werneck; Lopes, W. T. A. Associação Brasileira de Recursos Hídricos. Brasília, DF, 2011
- BASTAMI, K. D. et al. Geochemical speciation, bioavailability and source identification of selected metals in surface sediments of the Southern Caspian Sea. **Marine Pollution Bulletin** (2016)
- BI, N. et al. Impact of artificial water and sediment discharge regulation in the Huanghe (Yellow River) on the transport of particulate heavy metals to the sea. **Catena** 121 (2014) 232–240

BRASIL. **Resolução CONAMA 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, DF. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2012.

BRASIL. **Resolução CONAMA N° 454**. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>> Acesso em: 20 Mar. 2014.

CAMPAGNA, A. F. et al.(2008). Analyses of the sediment toxicity of Monjolinho River, São Carlos, São Paulo State, Brazil, using survey, growth and gill morphology of two fish species (*Danio rerio* and *Poecili areticulata*). Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 51, n. 1, p. 193-201.

CAMPOS, A. P. S. A presença de metais e compostos químicos orgânicos nas águas superficiais e nos sedimentos do Rio Tietê. Dissertação de Mestrado: São Paulo: Universidade de São Paulo .Faculdade de Saúde Pública. 2012.

CLAESSEN, M. E. C. Manual de Métodos de Análise de Solo. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. – 2. ed. rev. atual. – Rio de Janeiro, 1997.

Corrêa, **G. O. et al. Industrialização e sub-habitação em Caxias do Sul. Diálogo Canoas** n. 21 p. 173 - 205 jul-dez 2012

COTTA, J. A. de O. **Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR)**. 130 f. 2003. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2003.

COTTA, J. A.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. (2006). “Avaliação do Teor de Metais em Sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil”. Química Nova, Vol. 29, nº 1, pp. 40-45.

ESTEVEZ, F. A. 2011. *Fundamentos de Limnologia*. 3ª ed. Rio de Janeiro, Interciência. 790 p.

FAGNANI, E et al. Sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce. Quim. Nova, Vol. 34, No. 9, 1618-1628, 2011

FAN, W.; XU, Z.; WANG, W. X. Metal pollution in a contaminated bay: Relationship between metal geochemical fractionation in sediments and accumulation in *apolychaete*. **Environmental Pollution** 191 (2014) 50 e 57.

FURTADO, J. G. C. Estudo de impactos ambientais causados por metais pesados em água do mar na baía de São Marcos: correlações e níveis background. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (2007).

GASTALDINI, M. C. C.; SILVA, A. R. V. Estudo da Distribuição de Poluentes em Superfícies Urbanas. **RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. v. 17, n.4, p. 97-107, 2012

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) – Rio Ribeira de Iguape – SP. **Química Nova**, v. 15, n. 3, p. 254-261, 2008.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Cidades**. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/v3/cidades/municipio/4305108>> Acesso em: 20dez. 2016.

LEMES, M. J. L. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das Bacias Hidrográficas dos rio Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo**. Dissertação de Mestrado: São Paulo: Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, 2001.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas, SP: Átomo, 2005.

MONROY, M.; VEIGA, A. M. & SOSTOA, A. Metal concentration in water, sediment and four fish species from Lake Titicaca reveals a large-scale environmental concern. **Science of the Total Environment** 487 (2014) 233–244

MOZETO, A. A. Coleta de sedimentos de ambientes aquáticos continentais, extração de águas intersticiais e determinação granulométrica. In: MOZETO, A. A., UMBUZEIRO, G. A., JARDIM, W. F. **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. São Carlos: Cubo Multimídia, 2006, p. 26 – 35.

MWANAMOKI, P. M., et al. Trace metals and persistent organic pollutants in sediments from river-reservoir systems in Democratic Republic of Congo (DRC): Spatial distribution and potential ecotoxicological effects. *Chemosphere* 111, p. 485–492 (2014).

NIEWEGLOWSKI, A. M. A. **Indicadores de Qualidade da Água na Bacia Hidrográfica do Rio Toledo – PR**, Curitiba. 2006.

PALANQUES, A. et al. Decline of trace metal pollution in the bottom sediments of the Barcelona City continental shelf (NW Mediterranean). *Science of the Total Environment* 579 (2017) 755–767

PEREIRA, L. B. F. Distribuição de metais pesados e cianeto total nos sedimentos de drenagem e pilha de rejeito na área da mina Bonfim, município de Lajes (RN). Natal, 2003. 134 p.

POLETO, C. **Fontes potenciais e qualidade dos sedimentos fluviais em suspensão em ambiente urbano**. 2007. 159 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007

QUEGE, K. E., SIQUEIRA, E. Q. Avaliação da Qualidade de água no Córrego Botafogo na cidade de Goiânia – GO. XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, Setembro de 2005.

RANGEL, E. M.; SANCHES FILHO, P. J. Determinação de metais traço no sedimento do canal prolongamento da Avenida Bento Gonçalves, Pelotas (RS). *Revista Ibero- Americana de Ciências Ambientais*, Aquidabã, v.5, n.1, p.229-241, 2014.

RODRIGUES, M. L. K. al. **Emprego de análise fatorial para identificação de sedimentos contaminados por metais no Rio Gravataí, RS**. In.: I Congresso Internacional de Hidrossedimentologia: Porto Alegre, 2015

RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais.** Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010. 27 p

VIECELI, N. C. et al. **Avaliação da Fisiografia de Bacias Hidrográficas de Caxias do Sul, RS. In:** XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2013, Bento Gonçalves: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2013.

WANG, Z., et al. Heavy metals in water, sediments and submerged macrophytes in ponds around the Dianchi Lake, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 107, p. 200–206, 2014

YUAN, X. et al. Sediment properties and heavy metal pollution assessment in the river, estuary and lake environments of a fluvial plain, China. **Catena** 119 (2014) 52–60

ZHOU, G. et al. Vertical distribution of trace elements in the sediment cores from major rivers in East China and its implication on geochemical background and anthropogenic effects. **J. Geochem. Explor.** 139, 53–67.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme proposto nos objetivos, através desta pesquisa foi possível a avaliação do rio Tega por meio da análise de metais biodisponíveis em sedimentos e na coluna d'água, com a determinação de parâmetros físico-químicos nas matrizes água e sedimento, e a comparação entre os resultados obtidos. Neste sentido, a bacia estudada é caracterizada pela influência da área urbana de Caxias do Sul. Os valores de concentração encontrados para os metais biodisponíveis foram maiores para as amostras de sedimento em comparação às amostras de água superficial, mostrando-se que os mesmos são importantes compartimentos acumuladores de espécies metálicas, especialmente Cu, Ni, Zn e Cr, com concentrações superiores aos valores de PEL. As maiores concentrações de metais em sedimento foram observadas nos pontos de amostragem 1 e 2, localizados diretamente na área urbana, enquanto que no ponto de amostragem 3, as concentrações médias foram as menores, embora o referido ponto drene as águas do distrito industrial do município. Além disso, no ponto de amostragem 4, localizado em uma barragem, pode estar ocorrendo o acúmulo de espécies metálicas, devido às condições físicas locais, ou seja a condição lântica, uma vez que se trata de um barramento hidrelétrico. Os resultados para o ponto de amostragem 5 indicam que o Rio Tega pode atuar como transportador de íons metálicos para o Rio das Antas, já que se trata do exutório da bacia hidrográfica de estudo.

No que se refere à qualidade das águas superficiais coletadas nos locais estudados, nos pontos de amostragem 1, 2 e 3 estão os locais com a pior qualidade, os quais são influenciados diretamente pela sua localização, pertencendo ao trecho localizado na área urbana, que conta com maior presença industrial e populacional, e conseqüentemente, despejos de efluentes e esgotos. Por outro lado, os pontos de amostragem 4 e 5 apresentam qualidade, em comparação aos pontos de amostragem 1, 2 e 3. É importante ressaltar que a origem dos referidos contaminantes estudados pode estar associada à característica industrial da região, com forte presença de indústrias galvânicas que realizam tratamentos de superfície, particularmente cromagem, niquelagem, zincagem e cobreagem, além da anodização (Al).

Os resultados do estudo ressaltam a importância de monitorar a qualidade dos sedimentos e de promover um controle eficiente das fontes locais de poluição. No entanto, ainda é necessário

avançar no desenvolvimento de novas estratégias e introduzir novas ferramentas para gestão ambiental para os recursos hídricos.

7 RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos, foi possível propor algumas recomendações para pesquisas subsequentes de forma a complementar os resultados obtidos nesse trabalho. Nesse sentido, sugere-se para estudos futuros:

- Realizar a quantificação de metais em organismos bentônicos na Bacia Hidrográfica do Rio Tega, já que os sedimentos são o habitat desta comunidade, a qual processa a matéria orgânica e serve de alimento para níveis tróficos superiores. Nesse sentido, os sedimentos são parte importante da cadeia alimentar em ecossistemas aquáticos podendo facilitar a bioacumulação e a biomagnificação de compostos metálicos potencialmente tóxicos;

- Desenvolver estudos integrados de avaliação de risco para subsidiar uma decisão de gestão. Nesse caso, cada resultado de estudo ambiental específico por compartimento ambiental, por exemplo, água, solo ou sedimento, é avaliado conforme seu efeito à biota e interpretado conjuntamente com os demais resultados, empregando-se um fator de ponderação conforme a relevância da informação;

- Continuar o monitoramento da qualidade das águas superficiais e dos sedimentos na Bacia Hidrográfica do Rio Tega e afluentes, visando refinar a avaliação de impacto.

8 REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B. J. 2013. **Heavy metals in soils**. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Environmental Pollution, vol. 22. Netherlands: Springer Netherlands.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington: Centennial Edition, ed. 22, 2012.
- ANTUNES, M. et al. **Avaliação preliminar de impactos ambientais através da determinação de metais em sedimentos de bacias urbanas**. In: Engenharia de Sedimentos na busca de soluções para problemas de erosão e assoreamento. Orgs.: Lima, J. E. F.; Werneck; Lopes, W. T. A. Associação Brasileira de Recursos Hídricos. Brasília, DF, 2011
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BARRA, C.M. et al. Especificação de arsênio – uma revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 58-70, 2000
- BRASIL. **Resolução CONAMA Nº 454**. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>> Acesso em: 20 Mar. 2014.
- CAMPAGNA, A. F. et al. Analyses of the sediment toxicity of Monjolinho River, São Carlos, São Paulo State, Brazil, using survey, growth and gill morphology of two fish species (*Danio rerio* and *Poecilia reticulata*). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Paraná, v. 51, n. 1, p. 193-201, 2008.
- CAMPOS, A. P. S. A presença de metais e compostos químicos orgânicos nas águas superficiais e nos sedimentos do Rio Tietê. Dissertação de Mestrado: São Paulo: Universidade de São Paulo. Faculdade de Saúde Pública. 2012.
- CASTILLO, A. M. L. et al. Fractionation of heavy metals in sediment by using microwave assisted sequential extraction procedure and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**., 98, p. 234–239, 2009.
- CAVALCANTI, J. E. W de. A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**: 2. ed. São Paulo: Engenho Editora Técnica, 2012.
- COTTA, J. A. de O. **Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR)**. 130 f. 2003. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2003.
- DORNFELD, C. B. **Utilização de análises limnológicas, bioensaios de toxicidade e macroinvertebrados bentônicos para o diagnóstico ambiental do reservatório de Salto Grande (Americana, SP)**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- ENVIRONMENTAL CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines – Summary Tables. <<http://www.ec.gc.ca>>, atualizado em 2002.

- GASTALDINI, M. C. C.; SILVA, A. R. V. Estudo da Distribuição de Poluentes em Superfícies Urbanas. **RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. v. 17, n.4, p. 97-107, 2012
- GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) – Rio Ribeira de Iguape – SP. **Química Nova**, v. 15, n. 3, p. 254-261, 2008.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Cidades. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/v3/cidades/municipio/4305108>> Acesso em: 20dez. 2016.
- IP, C. C. M., et al. Trace metal distribution in sediments of the pearl river estuary and the surrounding coastal area, South China. **Environ. Pollut.** 147, p. 311–323, 2007
- JESUS, H.C.; et al. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória - ES. **Química Nova**, 2004, 27, 378
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.
- LEMES, M. J. L. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das Bacias Hidrográficas dos rio Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo**. Dissertação de Mestrado: São Paulo: Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, 2001.
- LIMA, M. C.; et al. Especiação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão (SC) Pelo Método Tessier. **Química Nova**, vol.24, n.6, p. 734-742, 2001.
- MORAES G., M., MORTATTI, J.; LOPES, R. A. Utilização de diferentes critérios para avaliação do potencial de biodisponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo do alto Tietê (São Paulo). **Revista Brasileira de Geociências**. v. 41(3): p. 463-471. 2011
- MOZETO, A. A. Coleta de sedimentos de ambientes aquáticos continentais, extração de águas intersticiais e determinação granulométrica. In: MOZETO, A. A., UMBUZEIRO, G. A., JARDIM, W. F. **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. São Carlos: Cubo Multimídia, 2006, p. 26 – 35.
- NASCIMENTO, M. R. L. **Proposição de valores de referência para concentração de metais e metalóides em sedimentos límnicos e fluviais da bacia hidrográfica do Rio Tietê, SP**. 2003. 142 p. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003
- PETTINE, M., et al. Soluble and particulate metals in the Po River: factors affecting concentrations and partitioning. **Science of the Total Environment**. 145, p. 243–265, 1994
- PITRAT, D. M. J. J. Avaliação da contaminação por metais em rios: estudo de caso da bacia do rio Passaúna - Curitiba, Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. 2010. 231 f.
- PIVELI, R. P.; KATO, M. T. Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. São Paulo: ABES, 2005.
- POLETO, C. **Fontes potenciais e qualidade dos sedimentos fluviais em suspensão em ambiente urbano**. 2007. 159 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Recursos

Hídricos e Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007

POMPÊO et al. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga – São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? **Geochimica Brasiliensis**, v. 27(2), p. 104-119, 2013

ROBERTSON, D. J., TAYLOR, K. G., HOON, S. R. Geochemical and mineral magnetic characterization of urban sediment particulates, Manchester, UK. **Applied Geochemistry**. 18, p. 269–282, 2003

RONQUIM, Carlos Cesar. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010. 27 p

SEKABIRA, K., et al. Assessment of heavy metal pollution in the urban stream sediments and its tributaries. **International Journal of Environmental Science and Technology**. 7, p. 435 – 446, 2010

TANG, W.Z., et al. Heavy metal sources and associated risk in response to agricultural intensification in the estuarine sediments of Chaohu Lake Valley, East China. **Journal of Hazardous Materials**, 176, p. 945–951, 2010

VALLS, M.; LORENZO, V. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for remediation of heavy metal pollution. **Microbiology Reviews**, v. 26, p. 327-338, 2002.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental chemistry**. A global perspective. Oxford: Oxford University Press, 2000.

VIECELI, N. C. et al. **Avaliação da Fisiografia de Bacias Hidrográficas de Caxias do Sul, RS. In: XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2013, Bento Gonçalves: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2013.**

WANG, Z., et al. Heavy metals in water, sediments and submerged macrophytes in ponds around the Dianchi Lake, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.107, p. 200–206, 2014

APÊNDICES

I - Avaliação de compostos metálicos em sedimentos superficiais de uma Bacia urbana - Estudo de caso na Bacia Hidrográfica do Rio Tega – Caxias do Sul/RS – Brasil



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

Avaliação de compostos metálicos em sedimentos superficiais de uma Bacia urbana - Estudo de caso na Bacia Hidrográfica do Rio Tega – Caxias do Sul/RS – Brasil

Michele Schmitz¹, Fernanda Glaeser^{2,3}, Nathália Viecelli³,
Vania Elisabete Schneider⁴, Marcelo Giovanella⁵

¹Universidade de Caxias do Sul (mschmitz3@ucs.br)

²Universidade de Caxias do Sul (fglaeser@ucs.br)

³Universidade de Caxias do Sul (nveiceli@ucs.br)

⁴Universidade de Caxias do Sul (veschnei@ucs.br)

⁵Universidade de Caxias do Sul (mgiovan1@ucs.br)

Resumo

Os sedimentos são considerados como um compartimento de acumulação de espécies poluentes a partir da coluna d'água, devido a sua capacidade de sorção e acumulação associadas (JESUS et al, 2004). A disponibilidade dos metais nos solos está diretamente relacionada às formas geoquímicas de retenção, que por sua vez são controladas por reações químicas e processos físicos que dependem do pH, capacidade de troca catiônica e a constituição mineralógica do solo (COTTA, 2003). Através da execução do presente estudo, objetiva-se avaliar a presença de compostos metálicos em sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Tega, em Caxias do Sul/RS – Brasil, em cinco pontos de amostragem, relacionando-os com os parâmetros da coluna d'água. Serão procedidos os ensaios de granulometria, pH, umidade, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica, baseados em metodologias propostas por Cotta (2003), e ocorrerá a quantificação das espécies metálicas potencialmente disponíveis, especificamente cobre, níquel, cádmio, zinco, cromo, chumbo, alumínio e ferro, através da extração ácida. A leitura dos metais será feita por Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) (ANTUNES et al., 2011). Os resultados preliminares permitiram a identificação de espécies metálicas na coluna d'água em todos os pontos amostrados, embora se verifique que as maiores concentrações ocorrem no ponto 1, assim como as maiores concentrações de cianeto. O local em questão representa uma zona de amortização onde foram realizadas obras de drenagem urbana no município de Caxias do Sul, visando a contenção de inundações. Testes referentes a presença de metais ainda não foram concluídos.

Palavras-chave: Sedimentos. Metais. Rio Tega.

Área Temática: Impactos Ambientais.

Evaluation of metal compounds in surface sediments of an urban watershed - Case Study on Tega River watershed - Caxias do Sul/RS – Brazil

Abstract

The sediments are considered as a compartment accumulation of polluting species from the water column, due to its sorption capacity and associated accumulation (JESUS et al, 2004).



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

The availability of metals in sediments is directly related to the geochemical forms of retention, which in turn are controlled by chemical reactions and physical processes that depend on the pH, cation exchange capacity and the mineral composition of the soil (COTTA, 2003). The aim of this study is to assess the presence of metal compounds in sediments of the Tega River watershed, in Caxias do Sul/RS - Brazil, in five sampling points, linking them with the parameters of the column of water. Testing of particle size, pH, moisture, organic matter and cation exchange capacity, based on methodologies proposed by Cotta (2003), and the quantification of potentially available metal species, specifically copper, nickel, cadmium, zinc, chrome, lead, iron and aluminum occurrence will be proceeded, by acid extraction and detection by the inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP - OES) (ANTUNES et al., 2011). Preliminary results allowed the identification of metal species in the water column at all sampling points, although it is found that the highest concentrations occurs in point 1, as well as higher concentrations of cyanide. The site in question is an area for amortization of urban drainage in the city of Caxias do Sul, aiming the flooding containment. Tests aiming the presence of metals have not yet been completed.

Sediments. Metals. Tega River

Theme Area: Environmental Impacts.



1 Introdução

Os sedimentos de rios são considerados um compartimento de acumulação de espécies poluentes a partir da coluna d'água, devido a sua capacidade de sorção e acumulação associadas (JESUS et al, 2004). Este autor afirma ainda que as concentrações de poluentes no sedimento são maiores que as encontradas nas águas correspondentes, e consequentemente essas servem como indicativo de poluição ambiental atual ou antiga. Em adição, Castillo et al. (2011), afirma que a acumulação de metais tóxicos em solos e sedimentos provoca um risco potencial para a saúde humana devido à transferência destes elementos no meio aquático, à sua absorção pelas plantas e sua posterior inserção na cadeia alimentar. Metais, especialmente metais-traço, não são degradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos e, portanto, representando ameaça potencial à biodiversidade e aos ecossistemas. A disponibilidade dos metais nos solos está diretamente relacionada às formas geoquímicas de retenção, que por sua vez são controladas por reações químicas e processos físicos que dependem do pH, capacidade de troca catiônica (CTC) e a constituição mineralógica do solo (COTTA, 2003). A análise de sedimentos também é empregada na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido não só a sua capacidade em acumular elementos-traço, mas também por serem possíveis fontes de contaminação, uma vez que sob determinadas mudanças das condições ambientais, tal compartimento pode liberar espécies contaminantes estocadas anteriormente (LIMA et al., 2001; JESUS et al, 2004).

Para sedimentos não há legislação nacional que disponha acerca da sua qualidade no ambiente natural, exceto a Resolução CONAMA Nº 454/2012, legislação que disciplina a dragagem e disposição dos sedimentos dragados, a qual se baseia em publicações oficiais canadenses (ENVIRONMENTAL CANADA, 2002). Nesse sentido, visando a avaliação da qualidade de sedimentos adota-se os valores-guia de qualidade de sedimento (VGQS) internacionais, que são valores numéricos de concentração de contaminantes individuais inorgânicos (metais e metalóides) e orgânicos (um amplo número de diferentes compostos) estatisticamente definidos com base em associações de valores da concentração química desses contaminantes em sedimentos e resultados de testes de toxicidade (toxicidade aguda e crônica) realizados com um grande número de diferentes organismos-teste. Os VGQS empíricos são valores numéricos embasados em amplos bancos de dados de concentração individuais de contaminantes inorgânicos e orgânicos, a partir dos quais, são estabelecidas relações de causa (concentração de contaminantes)-efeito (resposta biológica de organismos bentônicos). Para ambientes de água doce o principal VGQS é TEL/PEL/SEL (*threshold effects level/probable effects level/severe effects level*) (MOZETO, 2007). Valores-guia de qualidade de sedimento (VGQS) podem ser conferidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores-guia de qualidade de sedimento (VGQS).

	Zn	Pb	As	Cr	Cu	Cd	Hg	Ni
TEL (mg/kg)	123,1	35,00	5,900	37,30	35,70	0,596	0,170	18,00
PEL (mg/kg)	315,0	91,30	17,00	90,00	197,00	3,530	0,486	36,00

Fonte: Environmental Canada, 2002

Através da execução do presente estudo, objetiva-se avaliar a presença de compostos metálicos em sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Tega, em Caxias do Sul/RS – Brasil, em cinco pontos de amostragem, relacionando-os com os parâmetros da coluna d'água.

2 Metodologia

2.1. Descrição da área de estudo e definição dos pontos amostrais



A bacia do Rio Tega está situada entre as latitudes 29° 0' 48,16" e 29° 12' 52,92" S e longitudes 51° 21' 20,67" e 51° 7' 9,53" O, na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul, Sul do Brasil. Insere-se na Bacia Hidrográfica Taquari-Antas, apresenta perímetro de 116,81 km e drena uma área de 294,76 km², se estendendo por parte dos municípios de Caxias do Sul, Flores da Cunha e Nova Pádua. Cerca de 40% de sua área está inserida no perímetro urbano do município de Caxias do Sul, do qual ocupa a porção centro-oeste, representando a parte alta da bacia, onde se situam as cabeceiras dos principais formadores do Rio Tega. Nessa região, a maior parte dos esgotos domésticos e efluentes industriais é lançada diretamente nos corpos hídricos, que atualmente servem como canal para afastamento de efluentes. O Rio Tega nasce no perímetro urbano de Caxias do Sul e, após um percurso de 34 km, tem sua foz no rio das Antas, no limite dos municípios de Flores da Cunha e Nova Pádua. Seus principais afluentes são os arroios Herval, Dal Bó, Samuara e Maestra, além do Rio Curuçu. Com relação ao zoneamento municipal, instituído pelo Plano Diretor do Município de Caxias do Sul, as zonas que predominam na área da bacia inserida no perímetro urbano são residenciais, de uso misto, das águas e industrial (ISAM, 2013).

Para a elaboração do presente estudo, foram selecionados pontos de amostragem tendo em vista o acesso, sua localização geográfica bem como os usos do solo na área de influência direta. Em cada um dos pontos foram coletadas amostras de aproximadamente 2 kg de sedimento úmido em profundidade de 10 a 20 cm, com o auxílio de uma pá de jardim, em áreas de remanso, ou seja, onde ocorre o acúmulo deste material. A descrição dos locais amostrados bem como coordenadas dos pontos de monitoramento (Datum Sad 69) podem ser verificadas no Quadro 1, enquanto a Figura 1 apresenta mapa contemplando a localização dos locais.

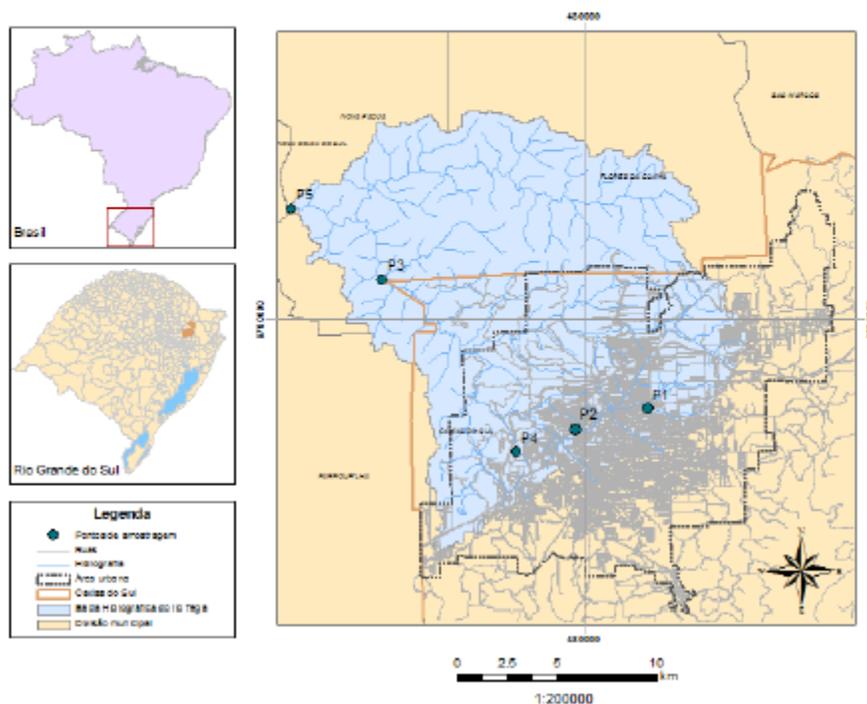
Quadro 1 – Descrição dos pontos de amostragem avaliados na bacia hidrográfica do Rio Tega

Ponto de amostragem	Descrição do local de coleta	UTM E	UTM N
1	Localizado nas proximidades de áreas residenciais, recebe aporte de drenagens pluviais e arroios	483185	6775491
2	Localizado próximo a uma região de atividade agrícola.	479575	6774453
3	Localizado na bacia de captação da Central Geradora Hidrelétrica Dona Maria Piana	469881	6781985
4	Local onde deságuam efluentes de distrito industrial	476603	6773330
5	Exutório da bacia	465295	6785536

Fonte: Elaborado pelos autores (2013)



Figura 1 – Localização da área de estudo e pontos amostrais.



Fonte: Elaborado pelos autores (2013)

Serão realizadas seis campanhas de amostragem de sedimentos e qualidade da água, com coletas bimestrais, sendo a primeira realizada em novembro de 2013, paralelamente ao estudo de monitoramento de qualidade de água desenvolvido pelo Instituto de Saneamento Ambiental da Universidade de Caxias do Sul em parceria com a Secretaria de Meio Ambiente do município de Caxias do Sul, denominado Ampliação da rede de monitoramento quali-quantitativo das bacias hidrográficas do município de Caxias do Sul, no qual é realizado o monitoramento em 12 pontos no Rio Tega.

2.2. Procedimentos de coleta e de análise de amostras

As amostras de sedimento serão coletadas com auxílio de uma pá de jardim e acondicionadas em embalagens de polietileno previamente descontaminadas através de Extran alcalino 15 % v/v e HNO₃ (ácido nítrico) 50 % v/v, sendo preservadas a -20 °C até o momento de execução de análises.

Serão procedidos os ensaios de granulometria, pH, umidade, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica (CTC), baseados em metodologias propostas por Cotta (2003), e ocorrerá a quantificação das espécies metálicas potencialmente disponíveis, especificamente cobre, níquel, cádmio, zinco, cromo, chumbo, alumínio e ferro, através da extração com HCl a temperatura ambiente durante uma hora, de uma amostra de 0,5 g seca à temperatura ambiente, já fracionada em peneira, menor que 0,063 µm, a mais adequada para a determinação dos metais. A leitura dos metais será feita por Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) (ANTUNES et al., 2011).



Paralelamente, serão tomadas amostras da lâmina d'água no ponto amostrado, das quais serão procedidos os ensaios conforme o projeto Ampliação da rede de monitoramento quali-quantitativo das bacias hidrográficas do município de Caxias do Sul.

Para a execução da análise de matéria orgânica, das amostras são retiradas massas *in natura*, as quais são secas a 50 °C até massa constante, sendo dois grama de amostra submetidos à mufla a 550 °C por 4 h, procedendo-se após a aferição da massa do material resultante, possibilitando a mensuração do percentual de matéria orgânica presente. Já para o teste de umidade, 5 g de amostra *in natura* são secas em estufa por 36 horas a temperatura de 60 °C e sucessivamente são recolocadas em estufa a 110 °C, por 24 horas.

Para a determinação do pH, a uma massa de 10 g de amostra com granulometria menor que 250 µm de material seco em estufa por 24 h, a 50 °C, adiciona-se 25 mL de solução de cloreto de cálcio (CaCl₂) 0,1 M, determinando-se o pH da solução com o potenciômetro.

Com relação à capacidade de troca catiônica (CTC), a acidez (H + AL) liberada pela reação com solução não tamponada de KCl pode ser designada como acidez real e é utilizada para determinar o que se denomina CTC efetiva, que é definida como a soma dos cátions metálicos totais trocáveis (bases) + (H + AL). Visando a determinação dos cátions metálicos totais trocáveis, pesa-se 2,5 g de amostra do sedimento seco em estufa a aproximadamente 50 °C por 24 h e adiciona-se 25 mL de CH₃COOH 1 mol/L, determinando-se o pH da solução e do CH₃COOH. Para os cálculos dos cátions metálicos totais trocáveis utiliza-se a equação: $[pH_1 - pH_2] \times 22$, na qual pH₁ é pH da solução, pH₂ é o pH da solução de ácido acético (CH₃COOH) e 22 é a constante logarítmica. Esse método baseia-se no deslocamento dos cátions metálicos trocáveis pelo próton CH₃COOH. Determina-se a variação de pH ocorrida, sabendo-se a quantidade de íons H⁺ deslocados. Os cátions trocáveis correspondem a soma dos íons Ca⁺², Mg⁺², K⁺, Na⁺. Já para a determinação da acidez trocável, a 5 g de amostra adiciona-se 50 mL de KCl 1 mol/L. Filtra-se o material em papel filtro adicionando-se duas porções de 10 ml de KCl 1 mol/L e procede-se a titulação com NaOH 0,01 mol/L, determinando-se a acidez trocável.

3 Resultados obtidos

O estudo se encontra em fase inicial de execução, no entanto, resultados preliminares referentes às análises físico-química da água nos pontos amostrados relativos à primeira campanha desde estudo, realizada em novembro de 2013, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados de análises físico-química dos pontos amostrados no Rio Tega em novembro de 2013

Parâmetros	Pontos				
	1	2	3	4	5
pH a 25°C	7,84	7,55	7,66	7,31	7,45
Condutividade (µS/cm a 20°C)	281	394	230	349	163
Demanda química de oxigênio (mg O ₂ /L)	48	60	23	45	14
Cianetos (mg CN/L)	0,245	0,149	<0,01	<0,01	<0,01
Alumínio Total (mg Al/L)	0,438	0,156	0,264	0,282	0,178
Chumbo Total (mg Pb/L)	<0,118	<0,118	<0,118	<0,118	<0,118
Cobre total (mg Cu/L)	0,742	0,305	0,04	<0,023	<0,023
Cromo total (mg Cr/L)	0,483	0,237	0,79	<0,04	0,04
Níquel total (mg Ni/L)	0,56	0,389	0,134	<0,053	0,09
Zinco total (mg Zn/L)	1,146	0,599	0,12	0,101	0,107

Fonte: Elaborado pelos autores (2013)



Os resultados preliminares permitiram a identificação de espécies metálicas na coluna d'água em todos os pontos amostrados, embora se verifique que as maiores concentrações ocorrem no ponto 1, assim como as maiores concentrações de cianeto. O local em questão representa uma zona de amortização onde foram realizadas obras de drenagem urbana no município de Caxias do Sul, visando a contenção de inundações.

Testes referentes a presença de metais ainda não foram concluídos, embora cabe salientar que estudo desenvolvido por Antunes et al. (2011), no qual foram comparadas amostras de sedimento da Microbacia do Arroio Marrecas e da da Sub-Bacia do Rio Tega, aponta que os teores de metais na coluna sedimentar do Rio Tega apresentaram altos teores de cromo, cobre, níquel e zinco, embora os sedimentos do Arroio Marrecas apresentaram maiores concentrações de cádmio e chumbo. No caso das concentrações do elemento cromo, o maior teor encontrado para as amostras do Rio Tega ($23,65 \text{ mg kg}^{-1}$) é em torno de 98,5 vezes superior que a maior concentração encontrada para os sedimentos da Microbacia do Arroio Marrecas ($0,24 \text{ mg kg}^{-1}$). Já para o elemento cobre, o maior teor encontrado para os sedimentos do Rio Tega ($30,14 \text{ mg kg}^{-1}$) é cerca de 4,7 vezes superior à concentração máxima encontrada para os sedimentos do Arroio Marrecas ($6,41 \text{ mg kg}^{-1}$); para as espécies níquel, o menor teor encontrado para as amostras de sedimento do Rio Tega ($0,60 \text{ mg kg}^{-1}$) é superior ao limite máximo encontrado para os sedimentos do Arroio Marrecas ($0,52 \text{ mg kg}^{-1}$). Com relação ao metal zinco, suas concentrações variaram de 5,87 a $14,65 \text{ mg kg}^{-1}$, para as amostras coletadas no Arroio Marrecas, e de 2,36 a $47,56 \text{ mg kg}^{-1}$, para os sedimentos do Rio Tega. Os autores avaliam que essa diferença nas concentrações dos elementos estudados pode estar relacionada com uma possível contaminação da sub-bacia do Rio Tega, considerando o Arroio Marrecas como comparativo. Ainda apontam que o Rio Tega recebia, até 1996, os efluentes industriais (como os do setor metal-mecânico) e esgotos domésticos in natura de Caxias do Sul.

4 Conclusão

Embora o estudo se encontre em fase inicial, resultados preliminares bem como conclusões de estudos similares desenvolvidos na região indicam a presença de espécies metálicas potencialmente disponíveis nos sedimentos do Rio Tega. Nesse sentido, pode-se atribuir tal fato ao histórico de uso antrópico na área banhada pela bacia do Rio Tega, já que este recebe o aporte de efluentes domésticos e industriais, servindo como canal para afastamento destes.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Secretaria de Meio Ambiente do município de Caxias do Sul pelo apoio e cooperação na execução do presente estudo.

Referências

ANTUNES, M.; Antunes, M. T.; Adamatti, D. S.; Gelain, R.; Schneider, V. E.; Giovanela, M.; Fernandes, A. N. **Avaliação preliminar de impactos ambientais através da determinação de metais em sedimentos de bacias urbanas.** In: Engenharia de Sedimentos na busca de soluções para problemas de erosão e assoreamento. Orgs.: Lima, Jorge E. F. Werneck; Lopes, Walszon Terlizzie Araújo. Associação Brasileira de Recursos Hídricos. Brasília, DF, 2011

BRASIL. Resolução CONAMA Nº 344. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445>> Acesso em dezembro de 2013.



CASTILLO, A.M.L.; ALONSO, A.E.; CORDERO, S.M.T.; PAVÓN, C.J.M.; TORRES, G.A. Fractionation of heavy metals in sediment by using microwave assisted sequential extraction procedure and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchem. J.*, 98, 234–239, 2009.

COTTA, J.A. de O. (2003). **Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR)**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 130 p.

ENVIRONMENTAL CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables. <<http://www.ec.gc.ca>>, atualizado em 2002.

INSTITUTO DE SANEAMENTO AMBIENTAL (ISAM) – Universidade de Caxias do Sul. Coord.: Vânia Elisabete Schneider. **Ampliação da rede de monitoramento qualitativo das bacias hidrográficas do município de Caxias do Sul. Relatório Parcial VI. Período: Maio – Junho/2013**. Caxias do Sul, Junho de 2013.

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*, 2004, 27, 378

LIMA, M. C.; Giacomelli, M. B. O.; Stüpp, V.; Roberge, F. D.; Barrera, P. B. Especiação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão (SC) Pelo Método Tessier. *Química Nova* 2001, 24, 734.

MOZETO, A.A.; NASCIMENTO, M.R.L. do; SILVA, E.F.A.; FIORAVANTI, M.I.A. (2007). **Avaliação da contaminação por metais metalóides (água, sedimento e peixe) no Rio São Francisco em Três Marias (MG-Brasil): projeto de pesquisa participativa com a comunidade local**. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 68 p.

II - Análise de metais em sedimentos e na coluna d'água do Rio Tega – Caxias do Sul/RS



10º Simpósio
Internacional de
Qualidade Ambiental

Regulamentação Ambiental,
Desenvolvimento e Inovação

19 a 21 de outubro de 2016
Prédio 41 | PUCRS | Porto Alegre/RS



ANÁLISE DE METAIS EM SEDIMENTOS EM UM TRECHO URBANO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TEGA, NO MUNICÍPIO DE CAXIAS DO SUL/BRASIL

Michele Schmitz – mschmitz3@ucs.br

Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia
Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis
95070-560 – Caxias do Sul – Rio Grande do Sul

Vania Elisabete Schneider – veschnei@ucs.br

Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia

Marcelo Giovanela – mgiovan1@ucs.br

Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia

Fernanda Glaeser – fglaeser@ucs.br

Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia

Geise Macedo dos Santos – gmsantos5@ucs.br

Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia

Resumo: O município de Caxias do Sul está localizado na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul e constitui o segundo polo metal mecânico do país, onde são desenvolvidas atividades industriais galvanotécnicas de forma significativa. Nesse contexto, a Bacia Hidrográfica do Rio Tega tem cerca de 40% de sua área inserida no perímetro urbano do município de Caxias do Sul, região onde efluentes domésticos e industriais são lançados nos corpos hídricos, que atuam como canal para o seu afastamento, gerando o aporte de contaminantes ao leito do rio, dentre eles os metais. Essas espécies químicas representam riscos à saúde humana e sua fixação final ocorre em solos e sedimentos, podendo tanto se acumular localmente como serem transportados por longas distâncias já que, diferentemente dos poluentes orgânicos, não são biologicamente ou quimicamente degradados (MARCHAND et al., 2006). Nesse contexto, esse trabalho tem por objetivo quantificar as espécies metálicas alumínio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, níquel e zinco biodisponíveis em sedimentos e na coluna d'água em pontos pré-determinados Bacia do Rio Tega, relacionando-os com as características físico-químicas das matrizes água/sedimento. Os resultados demonstraram que os sedimentos coletados mostraram-se importantes compartimentos acumuladores de espécies metálicas, especialmente cobre, níquel, zinco e cromo em ambos os pontos de amostragem, embora algumas características físico-químicas possam apontar uma tendência de ressuspensão das espécies metálicas para a coluna d'água, o que por sua vez pode indicar graus ainda maiores desses elementos.

Palavras-chave: Sedimentos. Metais. Rio Tega. Bioacumulação.

REALIZAÇÃO

ABES-RS PUCRS



CORREALIZAÇÃO



INFORMAÇÃO

abes-rs@abes
51 3212.7



ANALYSIS OF METAL CONTENT IN SEDIMENTS OF AN URBAN SECTION OF THE RIO TEGA WATERSHED, IN CAXIAS DO SUL/BRAZIL

Abstract: *The city of Caxias do Sul is located in the northeast of the Rio Grande do Sul state and is the second metal-mechanic pole of the country, where galvanic industrial activities are significantly developed. In this context, the Tega River watershed has about 40% of its embedded area in the urban area of the city of Caxias do Sul, a region in which domestic and industrial effluents are discharged into water courses, generating input of contaminants to the river, including metals. These chemical species pose risks to human health and the final fixation occurs in soils and sediments, and may locally accumulate and be transported over long distances since, unlike the organic pollutants, are not biologically or chemically degraded (MARCHAND et al., 2006). In this context, this study aims to quantify the metal species aluminum, cadmium, lead, copper, chromium, iron, nickel and zinc bioavailable in sediment and in the water column in Tega River, relating them to the physicochemical characteristics of the matrices water/sediment. The results demonstrated that the sediment is an important compartment to accumulate metal species, especially copper, nickel, zinc and chromium in both sampling points, although some physic-chemical characteristics shows a tendency to metal species turn into the water column, which indicates even higher levels of these elements.*

Keywords: *Sediments. Metals. Rio Tega. Bioaccumulation.*

1. INTRODUÇÃO

O município de Caxias do Sul está localizado na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul, ocupando uma área de 1.644,296 km². Sua população no ano de 2015 foi estimada em 474.853 habitantes, dos quais aproximadamente 96% viviam na área urbana e 4% na área rural. As principais atividades econômicas desenvolvidas no município são na indústria têxtil, de transformação de plásticos, metal mecânica, além de produção de hortifrutigranjeiros e pecuária (ISAM, 2014).

Com suas nascentes localizadas em áreas densamente urbanizadas e industrializadas, o Rio Tega dá origem à bacia hidrográfica de mesmo nome, a qual se estende por parte dos municípios de Caxias do Sul, Flores da Cunha e Nova Pádua. A Bacia do Rio Tega tem cerca de 40% de sua área inserida no perímetro urbano do município de Caxias do Sul, ocupando a porção centro-oeste, onde se situam as cabeceiras dos seus principais formadores e são desenvolvidas atividades industriais galvanotécnicas. Nessa região, efluentes domésticos e industriais são lançados nos corpos hídricos, que atuam como canal para o seu afastamento, gerando o aporte de inúmeros contaminantes ao leito do rio, dentre eles os metais. Essas espécies químicas representam riscos à saúde humana e sua fixação final ocorre em solos e sedimentos, podendo tanto se acumularem localmente como serem transportadas por longas distâncias já que, diferentemente dos poluentes orgânicos, não são biologicamente ou quimicamente degradadas (MARCHAND et al., 2006).

Os sedimentos, em particular, são constituídos por diferentes substratos geoquímicos (argila, sílica, matéria orgânica), com alta superfície específica e grande capacidade de troca catiônica. Em função dessa última característica, os mesmos são capazes de reter e concentrar elementos-traço, o que torna a coluna sedimentar uma região particularmente importante como fonte ou sumidouro de contaminantes, uma vez que os materiais que a compõem são dinamicamente instáveis (MOZETO, 2006). Assim, os sedimentos podem reduzir as concentrações de poluentes na superfície das águas, agindo como filtros e, constituindo-se, portanto, em valiosos testemunhos da poluição recente e antiga das águas superficiais, representando um local para a acumulação de muitos poluentes. Metais e poluentes orgânicos não polares (hidrofóbicos) têm uma forte tendência para se ligarem a partículas

REALIZAÇÃO

CORREALIZAÇÃO

INFORMAÇÃO



que estão sujeitas à sedimentação e, conseqüentemente, esses poluentes podem não ser encontrados em formas dissolvidas (TANG, 2010).

Para sedimentos não existe ainda uma legislação nacional que disponha acerca da sua qualidade no ambiente natural, exceto a Resolução CONAMA nº 454/2012 (BRASIL, 2012) que disciplina a dragagem e a disposição dos sedimentos dragados, a qual se baseia em publicações oficiais canadenses. Nesse sentido, a avaliação da qualidade de sedimentos é realizada com base em valores-guia internacionais de qualidade de sedimentos (VGQS). Os VGQS são valores numéricos embasados em amplos bancos de dados de concentrações individuais de contaminantes inorgânicos e orgânicos, a partir dos quais são estabelecidas relações de causa (concentração de contaminantes) e efeito (resposta biológica de organismos bentônicos). Para ambientes de água doce, os principais VGQS são o TEL/PEL/SEL (Threshold Effects Level/Probable Effects Level/Severe Effects Level) (MOZETO, 2006) (Tabela 1).

Tabela 1 – Valores-guia de qualidade de sedimento (VGQS).

VGQS	Metais					
	Zn	Pb	Cr	Cu	Cd	Ni
TEL (mg/kg)	123,1	35,0	37,3	35,70	0,596	18,0
PEL (mg/kg)	315,0	91,3	90,00	197,0	3,53	36,0

Fonte: Environmental Canada, 2002

Alguns metais podem bioacumular, de modo que a sua concentração aumenta progressivamente ao longo da cadeia alimentar. A toxicidade dos metais em seres humanos decorre da afinidade dessas espécies químicas pelo enxofre, ou mais precisamente pelos grupos sulfidril que ocorrem nas enzimas que controlam a velocidade das reações metabólicas (CAVALCANTI, 2012).

De acordo com Valls e Lorenzo (2002), os metais desempenham funções importantes nos seres vivos, sendo suas propriedades fundamentais na manutenção da estrutura tridimensional de biomoléculas essenciais ao metabolismo celular. No entanto, enquanto alguns metais são necessários em quantidades mínimas para os seres vivos, outros não apresentam função biológica relevante, podendo causar danos ao metabolismo.

Os metais podem ser remobilizados no meio aquático em função de mudanças nas condições ambientais, tais como pH, potencial redox, salinidade ou presença de quelantes orgânicos. Mozeto (2006) afirma que mais de 90% dos metais carregados no ecossistema aquático estão ligados ao material particulado e aos sedimentos, embora se possa encontrar um metal em diferentes compartimentos de um ecossistema. Porém, em função da forma química na qual se faz presente, tem-se uma maior ou menor absorção por parte da biota. Em corpos d'água, a toxicidade de um metal varia em função do pH e dos teores de carbono orgânico dissolvido e em suspensão, visto que os metais interagem com o carbono e seus compostos, formando complexos ou sendo adsorvidos (BAIRD, 2002).

A quantificação dessas espécies é essencial, uma vez que a associação às fases consideradas instáveis e reativas do sedimento podem fornecer informações importantes a respeito do potencial poluente dos sedimentos, bem como índices de contaminação mais recentes. Assim, um fator que afeta a toxicidade de um metal é sua especiação, que consiste na forma química na qual esse elemento se encontra. Em estudos sobre os efeitos de um metal ao meio ambiente ou à saúde humana, a determinação de sua concentração total é um parâmetro importante, porém limitado, pois as propriedades variarão em função da forma química em que o elemento está presente, sendo que a forma mais tóxica de um metal não é a livre, mas quando este se encontra como cátion ou ligado às cadeias carbônicas. Na avaliação dos riscos que envolvem a presença de um determinado metal, é fundamental levar em consideração a forma de transporte e a biodisponibilidade (BARRA *et al.*, 2000).





É importante mencionar que as fontes mais comuns de efluentes e lodos metálicos são as provenientes dos processos galvanotécnicos das indústrias de tratamento de superfícies, onde se processam operações de eletrodeposição de metais em acabamento de peças de materiais diversos (metais e plásticos). Outras fontes são as decapagens, anodizações, a fabricação de circuitos impressos e catalisadores de indústrias químicas e petroquímicas (CAVALCANTI, 2012).

Com relação ao grau de toxicidade e às principais fontes de metais encontrados em áreas urbanas, Poletto (2007) descreve que o chumbo possui alta toxicidade, sendo oriundo de soldas, baterias, tintas, gasolina, encanamentos e queima de combustíveis fósseis. Já o cádmio apresenta toxicidade média à alta, sendo originário de baterias, pigmentos, galvanizações, plásticos e desgaste de pneus. O cobre é considerado de baixa toxicidade e pode ser originário de tintas anti-incrustantes, fertilizantes, algicidas, pigmentos, anodização de alumínio, indústrias cerâmicas e micronutrientes. Já o cromo é oriundo de metalúrgicas, indústrias de produtos químicos e curtumes. O níquel, por sua vez, apresenta de média à alta toxicidade e tem origem a partir da queima de combustíveis fósseis, uso em mineração e fundição de metais.

Dentro desse contexto, esse trabalho tem por objetivo quantificar as espécies metálicas alumínio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, níquel e zinco biodisponíveis em sedimentos e na coluna d'água em pontos pré-determinados na zona urbanizada da Bacia Hidrográfica do Rio Tega, relacionando-os com as características físico-químicas das matrizes água/sedimento.

2. METODOLOGIA

2.1. Descrição da área de estudo e definição dos pontos de amostragem

Inserida na Bacia Hidrográfica Taquari-Antas, a bacia do Rio Tega está situada entre as latitudes 29° 0' 48,16" e 29° 12' 52, 92" S e longitudes 51° 21' 20,67" e 51° 7' 9,53" O, na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul, apresentando um perímetro de 116,81 km e drenando uma área de 294,76 km². O Rio Tega, principal corpo d'água da bacia, nasce no perímetro urbano de Caxias do Sul (RS) e, após um percurso de 34 km, tem sua foz no Rio das Antas, no limite dos municípios de Flores da Cunha e Nova Pádua. Seus principais afluentes são os Arroios Herval, Dal Bó, Samuara e Maestra, além do Rio Curuçu (VIECELI *et al.*, 2013). Com relação ao zoneamento municipal, instituído pelo Plano Diretor do Município de Caxias do Sul, as zonas que predominam na área da bacia inserida no perímetro urbano são residenciais, de uso misto, das águas e industrial.

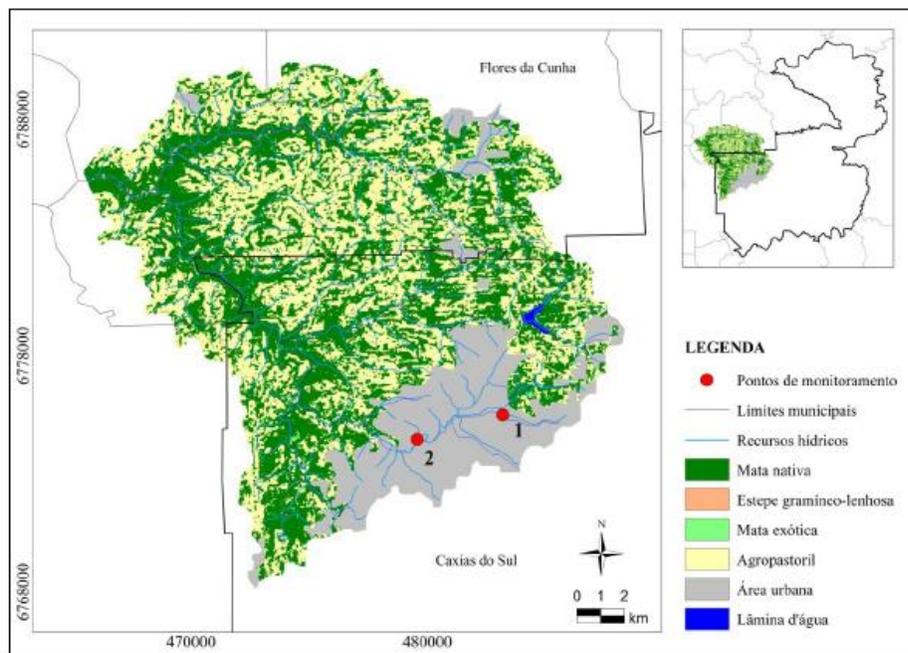
Para a elaboração do presente estudo foram selecionados dois pontos de amostragem situados na área urbana da referida bacia, no município de Caxias do Sul, tendo em vista o acesso, sua localização geográfica, bem como os usos do solo na área de influência direta. A descrição dos locais amostrados e as coordenadas geográficas dos pontos de monitoramento podem ser visualizadas na Tabela 2, enquanto a Figura 1 apresenta mapa contemplando a localização de cada ponto com relação à bacia hidrográfica.

Tabela 2 – Descrição dos pontos de amostragem

Ponto	1	2
Coordenada UTM	E-483656 / N-6775382	E-479557 / N-6774509
Descrição	Localizado na bacia de contenção de águas pluviais instalada no bairro Interlagos, a qual drena área residencial e industrial.	Localizado próximo a uma região onde são desenvolvidas atividades industriais.



Figura 1 – Localização dos pontos de amostragem com relação à bacia



2.2 Procedimentos de coleta e de análise de amostras

Em cada um dos pontos de amostragem foram coletados cerca de 2 kg de sedimento em uma profundidade de 10 a 20 cm, com o auxílio de uma pá de jardim, em áreas de remanso. Os sedimentos foram acondicionados em embalagens de polietileno previamente lavadas com Extran alcalino 15% v/v e descontaminadas com ácido nítrico (HNO_3) 50% v/v, sendo preservadas a 4 °C até o momento das análises. As coletas ocorreram bimestralmente, sendo que a primeira foi realizada no mês de novembro de 2013 e a última em julho de 2014.

Foram realizados os ensaios de potencial hidrogeniônico (pH), umidade, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica (CTC), baseados em metodologias empregadas por Cotta (2003). As espécies metálicas biodisponíveis foram previamente digeridas com base no método EPA (Environmental Protection Agency) 3050-B, enquanto a leitura das espécies metálicas presentes foi realizada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), em um espectrômetro ICAP 7200 DUO da Thermo Scientific.

Paralelamente, foram tomadas amostras da lâmina d'água no ponto amostrado, tendo sido realizadas as análises de condutividade e pH através de uma sonda multiparâmetros Horiba U50, além da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DQO), conforme método descrito pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2012), enquanto a quantificação dos metais foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com chama AAnalyst 200 da Perkin Elmer.





3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3 são apresentadas as concentrações totais dos metais na coluna d'água para os locais amostrados, em comparação aos parâmetros mencionados na Resolução Conama nº 357/2005, a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.

Tabela 3 – Resultados das análises de metais e cianeto na coluna d'água

Ponto	Campanha	Metais e Cianeto								
		Al total (mg Al/L)	Cd total (mg Cd/L)	Pb total (mg Pb/L)	Cu total (mg Cu/L)	Ni total (mg Ni/L)	Zn total (mg Zn/L)	Fe Total (mg Fe/L)	Cr Total (mg Cr/L)	Cianeto (mg CN/L)
1	1	0,438	<0,020	<0,118	0,742	0,560	1,146	1,699	0,483	0,245
	2	0,350	<0,020	<0,118	0,056	<0,053	0,091	1,493	<0,040	0,030
	3	0,020	<0,020	<0,118	0,467	0,124	0,044	1,797	0,100	0,030
	4	0,240	<0,020	<0,118	0,034	0,124	0,084	1,794	<0,040	0,060
	5	0,470	<0,020	<0,118	<0,023	<0,053	0,078	0,577	<0,040	<0,010
2	1	0,156	<0,020	<0,118	0,305	0,389	0,599	1,231	0,237	0,149
	2	0,588	<0,020	<0,118	0,266	0,093	<0,034	1,173	<0,040	0,394
	3	0,200	<0,020	<0,118	0,648	0,292	1,024	1,249	0,670	0,490
	4	2,880	<0,020	<0,118	0,246	0,229	0,649	3,650	0,420	0,040
	5	0,590	<0,020	<0,118	0,160	0,153	0,366	1,273	0,870	0,080
Limite detecção		0,100	0,020	0,118	0,023	0,053	0,034	0,064	0,040	0,010
Classes Conama	I e II	0,1	0,001	0,01	0,009	0,025	0,18	0,3	0,05	0,005
	III	0,2	0,01	0,033	0,013	0,025	5	5	0,05	0,022

Como pode ser observado, a água do Rio Tega, com base nos pontos de amostragem, pode ser classificada como Classe III no que se refere à presença de metais e cianetos, já que são evidenciados valores que não estão em conformidade com o predisposto na legislação. No ponto de amostragem 2, os valores são ligeiramente superiores aos obtidos para o ponto de amostragem 1. O trecho analisado, localizado em área urbana e com maior presença industrial e populacional, recebe os despejos de efluentes industriais e esgotos domésticos muitas vezes sem qualquer tratamento, o que pode justificar a presença em maior concentração dos parâmetros analisados.

A Tabela 4 sumariza os valores relativos às análises físico-químicas realizadas nas amostras de água, ficando evidente que no ponto de amostragem 2 os valores para condutividade e DQO são superiores aos observados no ponto de amostragem 1, em todas as campanhas. Os dados relacionados ao pH demonstram que o mesmo manteve-se na neutralidade nas primeiras quatro campanhas, permanecendo na faixa considerada ácida na última campanha.



Tabela 4 – Resultados das análises físico-químicas na coluna d'água

Campanha	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C)		pH a 25°C		Demanda química de oxigênio - DQO (mg O_2/L)	
	Ponto amostral		Ponto amostral		Ponto amostral	
	1	2	1	2	1	2
1	281	394	7,84	7,55	48	60
2	276	383	7,15	7,19	34	54
3	257	350	7,85	7,55	23	55
4	330	376	7,29	6,85	51	188
5	214	329	6,05	5,81	9	64

A Tabela 5 apresenta os resultados das concentrações dos metais biodisponíveis no sedimento amostrado nos pontos de amostragem 1 e 2, sendo encontradas concentrações de cobre, níquel, zinco e cromo acima do estabelecido para PEL, em ambos os pontos de amostragem. Em uma comparação entre os dois pontos, pode-se inferir que a concentração de cobre no ponto de amostragem 1 foi superior àquela no ponto de amostragem 2 nas campanhas, exceto na Campanha 5. Já o níquel foi superior no ponto de amostragem 1 em todas as campanhas, enquanto o zinco foi superior no ponto de amostragem 2 em todas as campanhas. Para o cromo, as maiores concentrações foram verificadas no ponto de amostragem 2 em três, das cinco campanhas, embora a maior concentração (1907,7 mg Cr/kg) foi constatada na Campanha 4, no ponto de amostragem 1.

Tabela 5 – Resultados de metais biodisponíveis nas amostras de sedimento

Campanha	Ponto	Al (%)	Cd (mg Cd/kg)	Pb (mg Pb/kg)	Cu (mg Cu/kg)	Ni (mg Ni/kg)	Zn (mg Zn/kg)	Fe (%)	Cr (mg Cr/kg)
1	1	3,54	< 0,50	33,05	478,4	449,1	421,0	3,55	550,3
	2	4,77	0,10	55,53	351,6	319,9	826,5	3,58	730,0
2	1	3,67	< 0,50	36,21	533,9	394,7	390,0	3,71	277,7
	2	3,80	0,13	56,07	230,2	178,9	720,7	3,59	421,4
3	1	3,75	< 0,50	40,72	519,6	461,7	341,1	4,06	728,1
	2	3,80	0,13	53,99	245,4	205,5	843,0	3,29	469,6
4	1	4,43	< 0,50	59,41	1145,7	1038,4	517,4	4,72	1907,7
	2	4,20	0,23	60,45	422,1	379,5	1202,8	3,61	998,0
5	1	2,60	< 0,50	37,45	171,2	210,3	218,5	3,16	226,9
	2	3,59	0,32	60,92	326,5	192,5	767,3	3,48	615,2
TEL		-	0,596	35	35,7	18	123,1	-	37,3
PEL		-	3,53	91,3	197	36	315	-	90

TEL - *threshold effects level*; PEL - *probable effects level*

Os resultados referentes às análises físico-químicas das amostras de sedimento, envolvendo o pH, CTC, matéria orgânica e umidade encontram-se na Tabela 6.





Tabela 6 – Resultados das análises físico-químicas nas amostras de sedimento

Campanha amostragem	pH		CTC (cmol _c kg ⁻¹)		Matéria Orgânica (%)		Umidade total (%)	
	Ponto							
	1	2	1	2	1	2	1	2
1	6,11	5,23	13,18	9,12	8,88	3,85	36,32	25,29
2	5,98	6,04	13,02	10,34	7,26	4,74	34,70	36,68
3	6,12	6,20	13,65	10,83	5,97	4,18	35,85	37,79
4	6,11	6,14	16,12	13,43	8,6	6,56	41,74	34,41
5	5,72	5,40	8,94	9,84	6,59	7,44	31,06	42,65

O pH das amostras variou de 5,23 a 6,20, sendo os valores semelhantes em ambos os pontos de amostragem, indicando um caráter ácido nos sedimentos dos dois pontos, o que pode favorecer a mobilidade dos metais e sua solubilização, aumentando o risco de poluição ambiental (AMARAL, 2014). Nesse sentido, o pH é um dos parâmetros físico-químicos com capacidade de influenciar a biodisponibilidade de espécies químicas no meio, sendo que a alcalinidade favorece a precipitação dos metais, enquanto a acidez aumenta a sua solubilidade, permitindo a sua ressuspensão (PREZOTTI *et al.*, 2007).

Os valores de CTC maiores que 5 cmol_ckg⁻¹ evidenciam uma alta capacidade de troca de cátions (COTTA, 2003), o que foi observado em todas as amostras, embora no ponto de amostragem 1 os valores foram mais elevados, exceto na Campanha 5, quando os valores ficaram baixos em ambos os pontos de amostragem. Através da análise dos resultados obtidos no desenvolvimento desse estudo, observa-se que os valores das concentrações de metais biodisponíveis no sedimento são proporcionais à CTC das respectivas amostras, o que fica evidenciado especialmente na Campanha 4, na qual os valores da CTC foram os maiores, assim como as concentrações dos metais biodisponíveis, em ambos os pontos de amostragem. Já na Campanha 5, quando os valores de CTC diminuem, nota-se também a redução dos valores das concentrações dos metais biodisponíveis, em comparação com a campanha anterior.

No que se refere ao teor de matéria orgânica, verifica-se que os valores encontrados ficaram abaixo de 10% em todas as amostragens, caracterizando o sedimento de fundo como inorgânico, o que favorece a solubilização dos minerais na coluna d'água (CAMPAGNA *et al.*, 2008). Além disso, os dados apresentados demonstram que o teor de umidade total variou de 31,06% a 41,74% no ponto de amostragem 1, e de 25,29% a 42,65% no ponto de amostragem 2, durante as campanhas, valores esses que representam altos teores de umidade e, por conseguinte, indicando um grande potencial na dissolução de íons, acarretando em uma alta capacidade de troca iônica (ANTUNES *et al.*, 2009).

4. CONCLUSÕES

Os sedimentos coletados mostraram-se importantes compartimentos acumuladores de espécies metálicas, especialmente cobre, níquel, zinco e cromo em ambos os pontos de amostragem, embora algumas características físico-químicas possam apontar uma tendência de ressuspensão das espécies metálicas para a coluna d'água, o que por sua vez pode indicar graus ainda maiores desses elementos. Os pontos amostrados pertencem ao trecho localizado na área urbana da bacia hidrográfica de estudo, o qual conta com maior presença industrial e populacional, ocasionando despejos de efluentes e esgotos. Nesse sentido, destaca-se que a origem dos referidos contaminantes pode estar associada à característica industrial da região, que constitui o segundo polo metal mecânico do país, estando o tratamento de superfície presente de forma significativa. Sendo os metais mais utilizados nestes tratamentos o cromo, o zinco, o níquel e o cobre, e estando estes pontos próximos a atividades



industriais que fazem este tipo de tratamento pode-se inferir que há uma relação direta da presença destes metais, tanto na coluna d'água quanto no sedimento. Além disso, evidenciaram-se também despejos industriais por cianetos. Neste sentido, o Rio Tega pode atuar como transportador de íons para o Rio das Antas, especialmente as espécies metálicas, destacando-se sua importante característica de capacidade de bioacumulação ao longo da cadeia. Os resultados do estudo ressaltam a importância de monitorar a qualidade dos sedimentos e de promover um controle mais eficiente das fontes locais de poluição.

REFERÊNCIAS

AMARAL, A. A., Pires, S. C., Ferrari, J. L. Qualidade da água e do sedimento de fundo de alguns córregos do município de Castelo, Estado do Espírito Santo. *Revista Agro@ambiente*, v. 8, n. 2, p. 194-203, 2014

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington: Centennial Edition, ed. 22, 2012.

ANTUNES, M. *et al.* Determinação da granulometria, dos parâmetros físico-químicos e do teor de metais biodisponíveis em sedimentos da Microbacia do Arroio Marrecas. In: XVIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. *Anais...* Campo Grande: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2009

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

BARRA, C.M. *et al.* Especificação de arsênio – uma revisão. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 58-70, 2000

BRASIL. *Resolução CONAMA nº 357*, de 17 de março de 2005. 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, DF. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2012.

CAMPAGNA, A. F. *et al.* Analyses of the sediment toxicity of Monjolinho River, São Carlos, São Paulo State, Brazil, using survey, growth and gill morphology of two fish species (*Danio rerio* and *Poecilia reticulata*). *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 51, n. 1, p. 193-201, 2008.

CAVALCANTI, J. E. W de A. *Manual de Tratamento de Efluentes Industriais*: 2. ed. São Paulo: Engenho Editora Técnica, 2012.

COTTA, J. A. de O. *Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR)*. São Paulo, 130 p., 2003. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

ENVIRONMENTAL CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables. Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca>> Acesso em: 12 out. 1913.

INSTITUTO DE SANEAMENTO AMBIENTAL (ISAM) – Universidade de Caxias do Sul. Coord.: Vânia Elisabete Schneider. Ampliação da rede de monitoramento quali-quantitativo das bacias

REALIZAÇÃO

BES-RS PUCRS



CORREALIZAÇÃO



INFORMAÇÃO

abes-rs@abes-
51 3212.1



hidrográficas do município de Caxias do Sul. Relatório conjuntura, período: 2012 – 2014: Caxias do Sul, Julho de 2014.

MARCHAND, C.; *et al.* Heavy Metals Distribution in Mangrove Sediments along the Mobile Coastline of French Guiana. *Marine Chemistry*. v.98, p. 1-17, 2006.

MOZETO, A. A. Coleta de sedimentos de ambientes aquáticos continentais, extração de águas intersticiais e determinação granulométrica. In: MOZETO, A. A., UMBUZEIRO, G. A., JARDIM, W. F. (orgs.). *Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce*. São Carlos: Cubo Multimídia, 2006. p. 26 – 35.

PREZOTTI, L. *et al.* *Manual de recomendação de calagem e adubação para o Estado do Espírito Santo*. 5. ed. Vitória: SEEA/INCAPER/CEDAGRO, 2007, 305 p.

POLETO, C. *Fontes potenciais e qualidade dos sedimentos fluviais em suspensão em ambiente urbano*. Rio Grande do Sul, 159 p., 2007. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

TANG, W. Z., *et al.* Heavy metal sources and associated risk in response to agricultural intensification in the estuarine sediments of Chaohu Lake Valley, East China. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, p. 945-951, 2010

VALLS, M., LORENZO, V. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for remediation of heavy metal pollution. *Microbiology Reviews*, v. 26, p. 327-338, 2002.

VIECELI, N. C. *et al.* Avaliação da Fisiografia de Bacias Hidrográficas de Caxias do Sul, RS. In: XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. *Anais...* Bento Gonçalves: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2013.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Secretaria de Meio Ambiente do município de Caxias do Sul e ao Instituto de Saneamento Ambiental da Universidade de Caxias do Sul pelo apoio recebido.

REALIZAÇÃO

IES-RS PUCRS



CORREALIZAÇÃO



INFORMAÇÕES

abes-rs@abes-rs.org
51 3212.1375

III - Concentração de metais biodisponíveis em sedimentos do Rio Tega, Caxias do Sul – RS, Brasil



CONCENTRAÇÃO DE METAIS BIODISPONÍVEIS EM SEDIMENTOS DO RIO TEGA, CAXIAS DO SUL – RS, BRASIL

Michele Schmitz^a, Vania Elisabete Schneider^b, Marcelo Giovanela^c

^aUniversidade de Caxias do Sul, e-mail: mschmitz3@ucs.br; ^bUniversidade de Caxias do Sul, e-mail: veschnei@ucs.br;

^cUniversidade de Caxias do Sul, e-mail: mgiovan1@ucs.br

Introdução

Os efeitos das descargas de efluentes nos sistemas aquáticos dependem primordialmente dos contaminantes neles presentes (MONROY, VEIGA e SOSTOA, 2014). Nesse sentido, a atividade humana aumentou significativamente as concentrações de metais em sedimentos de rios através da adição de poluentes de origem antropogênica, como efluentes industriais e esgoto doméstico, além de agrotóxicos aplicados em áreas agrícolas (BE et al., 2014). Os metais apresentam alto risco ambiental devido as suas características de persistência, bioacumulação e biomagnificação, embora desempenhem funções importantes nos seres vivos, podendo ser tóxicos em razão de sua concentração (ALVES et al., 2014).

Os sedimentos são o principal dissipador de metais em lagos e ao longo do gradiente de rios, especialmente em períodos de alto fluxo, já que a concentração desses elementos na matriz sedimento é menos variável do que em água, sendo adequados para análise da deposição de metais em ecossistemas em longo prazo (ALLOWAY, 2013). Possuem alta superfície específica e grande capacidade de troca catiônica, o que oportuniza sua capacidade de retenção e concentração de espécies metálicas (BE et al., 2014). Assim, os sedimentos podem reduzir as concentrações de poluentes na superfície das águas, agindo como filtros e, constituindo-se, portanto, em testemunhos da poluição recente e antiga das águas superficiais. Metais e poluentes orgânicos não polares (hidrofóbicos) têm uma forte tendência para se ligarem a partículas que estão sujeitas à sedimentação e, conseqüentemente, esses poluentes podem não ser encontrados em formas dissolvidas (TANG, 2010).

Para sedimentos não existe ainda uma legislação nacional que disponha acerca da sua qualidade no ambiente natural, exceto a Resolução CONAMA nº 454/2012 (BRASIL, 2012) que disciplina a dragagem e a disposição dos sedimentos dragados, a qual se baseia em publicações oficiais canadenses. Assim, a avaliação da qualidade de sedimentos é realizada com base em valores-guia de qualidade de sedimentos internacionais (VGQS), que são valores numéricos embasados em amplos bancos de dados de concentrações individuais de contaminantes inorgânicos e orgânicos, a partir dos quais são estabelecidas relações de causa (concentração de contaminantes) e efeito (resposta biológica de organismos bentônicos). Para ambientes de água doce, os principais VGQS são o TEL/PEL/SEL (Threshold Effects Level/Probable Effects Level/Severe Effects Level) (MOZETO, 2006) (Tabela 1).

Tabela 1 – Valores-guia de qualidade de sedimento (VGQS).

VGQS	Metais					
	Zn	Pb	Cr	Cu	Cd	Ni
TEL (mg/kg)	123,1	35,0	37,3	35,70	0,596	18,0
PEL (mg/kg)	315,0	91,3	90,00	197,0	3,53	36,0

Fonte: Environmental Canada, 2002

Os metais podem ser remobilizados no meio aquático em função de mudanças nas condições ambientais, tais como pH, potencial redox, salinidade ou presença de quelantes orgânicos. Mozeto (2006) afirma que mais de 90% dos metais carreados no ecossistema aquático estão ligados ao material particulado e aos sedimentos, embora se possa encontrar um metal em diferentes compartimentos de um ecossistema. Porém, em função da forma química na qual se faz presente, tem-se uma maior ou menor absorção por parte da biota. Em corpos d'água, a toxicidade de um metal varia em função do pH e dos teores de carbono orgânico dissolvido e em suspensão, visto que os metais interagem com o carbono e seus compostos, formando complexos ou sendo adsorvidos.

A quantificação dessas espécies é essencial, uma vez que a associação às fases consideradas instáveis e reativas do sedimento podem fornecer informações importantes a respeito do potencial poluente dos sedimentos, bem como índices de contaminação mais recentes. Assim, um fator que afeta a toxicidade de um metal é sua especiação, que consiste na forma química na qual esse elemento se encontra. Em estudos sobre os efeitos de um metal ao meio ambiente ou à saúde humana, a determinação de sua concentração total é um parâmetro importante, porém limitado, pois as propriedades variarão em função da forma química em que o elemento está presente, sendo que a forma mais tóxica de um metal não é a livre, mas quando este se encontra como cátion ou ligado às cadeias carbônicas. Na avaliação dos riscos que envolvem a presença de um determinado metal, é fundamental levar em consideração a forma de transporte e a biodisponibilidade (YUAN, 2014).

É importante mencionar que as fontes mais comuns de efluentes e lodos metálicos são as provenientes dos processos galvanotécnicos das indústrias de tratamento de superfícies, onde se processam operações de eletrodeposição de metais em acabamento de peças de materiais diversos (metais e plásticos). Outras fontes são as decapagens, anodizações, a fabricação de circuitos impressos e catalisadores de indústrias químicas e petroquímicas (ALVES & SEO, 2014).

Com relação ao grau de toxicidade e às principais fontes de metais encontrados em áreas urbanas, Poletto (2007) descreve que o chumbo possui alta toxicidade, sendo oriundo de soldas, baterias, tintas, gasolina, encanamentos e queima de combustíveis

fósseis. Já o cádmio apresenta toxicidade média à alta, sendo proveniente de baterias, pigmentos, galvanizações, plásticos e desgaste de pneus. O cobre é considerado de baixa toxicidade e pode ser originário de tintas anti-incrustantes, fertilizantes, algicidas, pigmentos, anodização de alumínio, indústrias cerâmicas e micronutrientes. Já o cromo é provém de metalúrgicas, indústrias de produtos químicos e curtumes. O níquel, por sua vez, apresenta de média à alta toxicidade e tem origem a partir da queima de combustíveis fósseis, uso em mineração e fundição de metais.

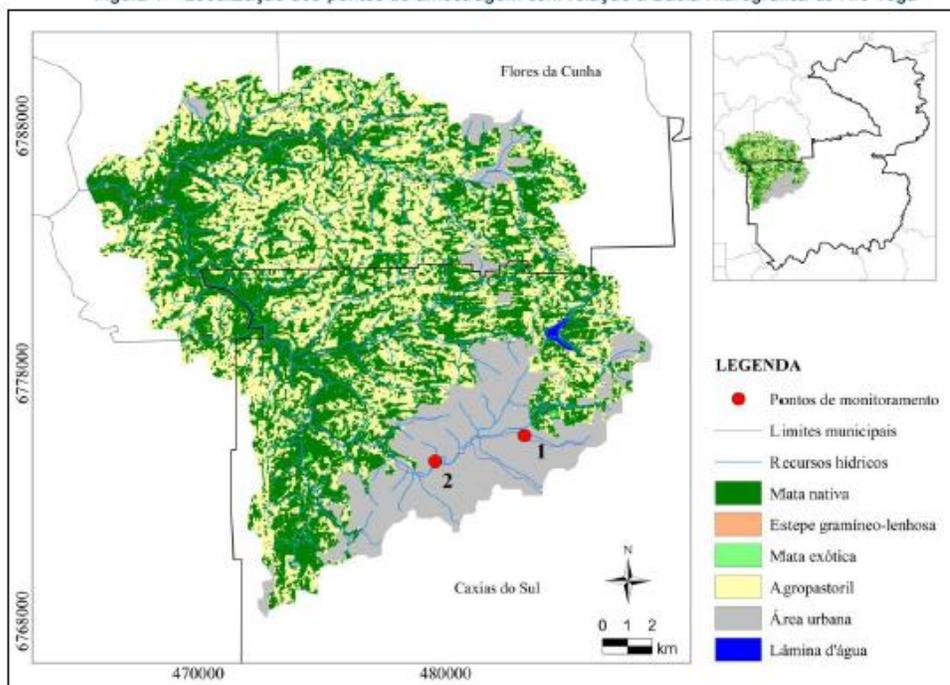
Localizado na região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, o município de Caxias do Sul ocupa uma área de 1.644,296 km² e sua população no ano de 2015 foi estimada em 474.853 habitantes, da qual aproximadamente 96% vivia na área urbana e 4% na área rural. As principais atividades econômicas desenvolvidas no município são na indústria têxtil, indústria de transformação de plásticos, polo metal mecânico, hortifrutigranjeiros e pecuária (IBGE, 2016). Nesse contexto, a Bacia do Rio Tega tem cerca de 40% de sua área inserida no perímetro urbano do município de Caxias do Sul, ocupando a porção centro-oeste, onde se situam as cabeceiras dos seus principais formadores. Efluentes domésticos e de atividades industriais, inclusive galvanotécnicas, são lançados nesse corpo hídrico, gerando o aporte de inúmeros contaminantes ao leito do rio, dentre eles os metais. Dentro desse contexto, esse estudo tem por objetivo quantificar as espécies metálicas alumínio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, níquel e zinco biodisponíveis em sedimentos e na coluna d'água em pontos pré-determinados na zona urbanizada da Bacia Hidrográfica do Rio Tega, no município de Caxias do Sul, relacionando-os com as características físico-químicas das matrizes água/sedimento.

Material e Métodos

Inserida na Bacia Hidrográfica Taquari-Antas, a bacia do Rio Tega está situada entre as latitudes 29° 0' 48,16" e 29° 12' 52,92" S e longitudes 51° 21' 20,67" e 51° 7' 9,53" O, na região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, apresentando um perímetro de 116,81 km e drenando uma área de 294,76 km². O Rio Tega, principal corpo d'água da bacia, nasce no perímetro urbano de Caxias do Sul (RS) e, após um percurso de 34 km, tem sua foz no Rio das Antas, no limite dos municípios de Flores da Cunha e Nova Pádua. Seus principais afluentes são os Arroios Herval, Dal Bó, Samuara e Maestra, além do Rio Curuçu (VIECELI et al., 2013).

Para a elaboração do presente estudo foram selecionados dois pontos de amostragem situados na área urbana da referida bacia, considerando os usos do solo na área de influência direta. Nesse sentido, o ponto amostral denominado de "1" localiza-se em uma bacia de contenção de águas pluviais, a qual drena área residencial e industrial, sendo as coordenadas de localização UTM* 22 J E 483656 / N 6775382, enquanto o ponto caracterizado como "2" está localizado próximo a uma região onde são desenvolvidas atividades industriais, cujas coordenadas de localização são UTM E 479557 / N 6774509. A Figura 1 apresenta o mapa contemplando a localização de cada ponto com relação à Bacia Hidrográfica.

Figura 1 – Localização dos pontos de amostragem com relação à Bacia Hidrográfica do Rio Tega



Em cada um dos pontos de amostragem foram coletados cerca de 2 kg de sedimento em uma profundidade de 10 a 20 cm, em áreas de remanso. Os sedimentos foram acondicionadas em embalagens de polietileno previamente lavadas com Extran alcalino

* UTM: Universal Transversa de Mercator

15% v/v e descontaminadas com ácido nítrico (HNO₃) 50% v/v, sendo preservadas a 4 °C até o momento das análises. As coletas ocorreram bimestralmente, sendo que a primeira foi realizada no mês de novembro de 2013 e a última em julho de 2014. Foram determinados potencial hidrogeniônico (pH), umidade, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica (CTC), baseados em metodologias empregadas por Cotta (2006). As espécies metálicas biodisponíveis foram previamente digeridas com base no método EPA (Environmental Protection Agency) 3050-B, enquanto a quantificação das espécies metálicas foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em um espectrômetro ICAP 7200 DUO da Thermo Scientific. Paralelamente, foram tomadas amostras da lâmina d'água no ponto amostrado, tendo sido realizadas as análises de condutividade e pH através de uma sonda multiparâmetros Horiba U50, além da demanda bioquímica de oxigênio (DQO), de acordo com o método descrito pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2012), enquanto a quantificação dos metais foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com chama AAnalyst 200 da Perkin Elmer.

Resultados e Discussão

Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações totais dos metais na coluna d'água para o local amostrado, em comparação aos parâmetros mencionados na Resolução CONAMA nº 357/2005, a qual dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.

Tabela 2 – Resultados das análises de metais e cianeto na coluna d'água do Rio Tega

Ponto	Campanha	Metais e Cianeto								
		Al total (mg Al/L)	Cd total (mg Cd/L)	Pb total (mg Pb/L)	Cu total (mg Cu/L)	Ni total (mg Ni/L)	Zn total (mg Zn/L)	Fe total (mg Fe/L)	Cr total (mg Cr/L)	Cianeto (mg CN/L)
1	1	0,438	<0,020	<0,118	0,742	0,560	1,146	1,699	0,483	0,245
	2	0,350	<0,020	<0,118	0,056	<0,053	0,091	1,493	<0,040	0,030
	3	0,020	<0,020	<0,118	0,467	0,124	0,044	1,797	0,100	0,030
	4	0,240	<0,020	<0,118	0,034	0,124	0,084	1,794	<0,040	0,060
	5	0,470	<0,020	<0,118	<0,023	<0,053	0,078	0,577	<0,040	<0,010
2	1	0,156	<0,020	<0,118	0,305	0,389	0,599	1,231	0,237	0,149
	2	0,588	<0,020	<0,118	0,266	0,093	<0,034	1,173	<0,040	0,394
	3	0,200	<0,020	<0,118	0,648	0,292	1,024	1,249	0,670	0,490
	4	2,880	<0,020	<0,118	0,246	0,229	0,649	3,650	0,420	0,040
	5	0,590	<0,020	<0,118	0,160	0,153	0,366	1,273	0,870	0,080
Limite de detecção		0,100	0,020	0,118	0,023	0,053	0,034	0,064	0,040	0,010
Classes Conama	I e II	0,1	0,001	0,01	0,009	0,025	0,18	0,3	0,05	0,005
	III	0,2	0,01	0,033	0,013	0,025	5	5	0,05	0,022

Como pode ser observado, a água do Rio Tega, com base nos pontos de amostragem, pode ser classificada como Classe III no que se refere à presença de metais e cianetos, já que são evidenciados valores que não estão em conformidade com o predisposto na legislação. No ponto de amostragem 2, os valores são ligeiramente superiores aos obtidos para o ponto de amostragem 1. O trecho analisado, localizado em área urbana e com maior presença industrial e populacional, recebe os despejos de efluentes industriais e esgotos domésticos muitas vezes sem qualquer tratamento, o que pode justificar a presença em maior concentração dos parâmetros analisados.

A Tabela 3 sumariza os valores relativos às análises físico-químicas realizadas nas amostras de água, ficando evidente que no ponto de amostragem 2 os valores para condutividade e DQO são superiores aos observados no ponto de amostragem 1, em todas as campanhas. Os dados relacionados ao pH demonstram que o mesmo manteve-se na neutralidade nas primeiras quatro campanhas, permanecendo na faixa considerada ácida na última campanha.

Tabela 3 – Resultados das análises físico-químicas na coluna d'água no Rio Tega

Campanha de amostragem	Ponto amostral	Condutividade a 20°C (µS/cm)	pH a 25°C	DQO (mg O ₂ /L)
1	1	281	7,84	48
	2	394	7,55	60
2	1	276	7,15	34
	2	383	7,19	54
3	1	257	7,85	23
	2	350	7,55	55
4	1	330	7,29	51
	2	376	6,85	188
5	1	214	6,05	9
	2	329	5,81	64

A Tabela 4 apresenta os resultados das concentrações dos metais biodisponíveis no sedimento amostrado nos pontos de amostragem 1 e 2, sendo encontradas concentrações de cobre, níquel, zinco e cromo acima do estabelecido para PEL, em ambos os pontos de amostragem. Em uma comparação entre os dois pontos, pode-se inferir que a concentração de cobre no ponto de amostragem 1 foi superior àquela do ponto de amostragem 2 nas campanhas, exceto na Campanha 5. Já a concentração de níquel foi superior no ponto de amostragem 1 em todas as campanhas, enquanto a concentração de zinco foi superior no ponto de amostragem 2 em todas as campanhas. Para o cromo, as maiores concentrações foram verificadas no ponto de amostragem 2, em três das cinco campanhas, embora a maior concentração (1.907,7 mg Cr/kg) tenha sido constatada na Campanha 4, no ponto de amostragem 1.

Tabela 4 – Resultados de metais biodisponíveis para as amostras de sedimento do Rio Tega

Campanha	Ponto	Al (%)	Cd (mg Cd/kg)	Pb (mg Pb/kg)	Cu (mg Cu/kg)	Ni (mg Ni/kg)	Zn (mg Zn/kg)	Fe (%)	Cr (mg Cr/kg)
1	1	3,54	< 0,50	33,05	478,4	449,1	421,0	3,55	550,3
	2	4,77	0,10	55,53	351,6	319,9	826,5	3,58	730,0
2	1	3,67	<0,50	36,21	533,9	394,7	390,0	3,71	277,7
	2	3,80	0,13	56,07	230,2	178,9	720,7	3,59	421,4
3	1	3,75	< 0,50	40,72	519,6	461,7	341,1	4,06	728,1
	2	3,80	0,13	53,99	245,4	205,5	843,0	3,29	469,6
4	1	4,43	< 0,50	59,41	1.145,7	1038,4	517,4	4,72	1.907,7
	2	4,20	0,23	60,45	422,1	379,5	1.202,8	3,61	998,0
5	1	2,60	< 0,50	37,45	171,2	210,3	218,5	3,16	226,9
	2	3,59	0,32	60,92	326,5	192,5	767,3	3,48	615,2
TEL	-	-	0,596	35	35,7	18	123,1	-	37,3
PEL	-	-	3,53	91,3	197	36	315	-	90

TEL - threshold effects level; PEL - probable effects level

Os resultados referentes às análises físico-químicas das amostras de sedimento, envolvendo o pH, CTC, matéria orgânica e umidade encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados das análises físico-químicas nas amostras de sedimento coletadas no Rio Tega.

Campanha amostragem	pH		CTC (cmol _c kg ⁻¹)		Matéria orgânica (%)		Umidade total (%)	
	Ponto de amostragem							
	1	2	1	2	1	2	1	2
1	6,11	5,23	13,18	9,12	8,88	3,85	36,32	25,29
2	5,98	6,04	13,02	10,34	7,26	4,74	34,70	36,68
3	6,12	6,20	13,65	10,83	5,97	4,18	35,85	37,79
4	6,11	6,14	16,12	13,43	8,6	6,56	41,74	34,41
5	5,72	5,40	8,94	9,84	6,59	7,44	31,06	42,65

O pH das amostras variou de 5,23 a 6,20, indicando um caráter ácido nos sedimentos dos dois pontos de amostragem, o que pode favorecer a mobilidade dos metais e sua solubilização, aumentando o risco de poluição ambiental (AMARAL, 2014). Nesse sentido, o pH é um dos parâmetros físico-químicos com capacidade de influenciar a biodisponibilidade de espécies químicas no meio, sendo que a alcalinidade favorece a precipitação dos metais, enquanto a acidez aumenta a sua solubilidade, permitindo a

sua ressuspensão (PREZOTTI et al., 2007).

Os valores de CTC maiores que $5,0 \text{ cmol}_e \text{ kg}^{-1}$ evidenciam uma alta capacidade de troca de cátions (COTTA, 2006), o que foi observado em todas as amostras, embora no ponto de amostragem 1 os valores foram mais elevados, exceto na Campanha 5, quando os valores ficaram baixos em ambos os pontos de amostragem. Através da análise dos resultados obtidos no desenvolvimento desse estudo, observa-se que os valores das concentrações de metais biodisponíveis no sedimento são proporcionais à CTC, o que fica evidenciado especialmente na Campanha 4, na qual os valores da CTC foram os maiores, assim como as concentrações dos metais biodisponíveis, em ambos os pontos de amostragem. Já na Campanha 5, quando os valores de CTC diminuem, nota-se também a redução dos valores das concentrações dos metais biodisponíveis, em comparação com a campanha anterior.

No que se refere ao teor de matéria orgânica, verifica-se que os valores encontrados ficaram abaixo de 10% em todas as amostragens, caracterizando o sedimento de fundo como inorgânico, o que favorece a solubilização dos minerais na coluna d'água (CAMPAGNA et al., 2008). Além disso, os dados apresentados demonstram que o teor de umidade total variou de 31,06 % a 41,74% no ponto de amostragem 1, e de 25,29 % a 42,65 % no ponto de amostragem 2, durante as campanhas, valores esses que representam altos teores de umidade e, por conseguinte, indicando um grande potencial na dissolução de íons, acarretando em uma alta capacidade de troca iônica (ANTUNES et al., 2009).

Conclusões

Os sedimentos coletados mostraram-se importantes compartimentos acumuladores de espécies metálicas, especialmente cobre, níquel, zinco e cromo em ambos os pontos de amostragem, embora algumas características físico-químicas possam apontar uma tendência de ressuspensão das espécies metálicas para a coluna d'água, o que por sua vez pode indicar graus ainda maiores desses elementos. Os pontos amostrados pertencem ao trecho localizado na área urbana da bacia hidrográfica de estudo, o qual conta com maior presença industrial e populacional, ocasionando despejos de efluentes e esgotos. Nesse sentido, destaca-se que a origem dos referidos contaminantes pode estar associada à característica industrial da região, que constitui o segundo polo metal mecânico do país, estando o tratamento de superfície presente de forma significativa. Uma vez que os metais mais utilizados nesses tratamentos são o cromo, o zinco, o níquel e o cobre, e estando esses pontos próximos a atividades industriais que fazem este tipo de tratamento, pode-se inferir que há uma relação direta da presença desses metais, tanto na coluna d'água quanto no sedimento. Além disso, evidenciaram-se despejos industriais por cianetos. Nesse sentido, o Rio Tega pode atuar como transportador de íons para o Rio das Antas, especialmente as espécies metálicas, destacando-se sua importante característica de capacidade de bioacumulação ao longo da cadeia. Os resultados do estudo ressaltam ainda a importância de monitorar a qualidade dos sedimentos e de promover um controle mais eficiente das fontes locais de poluição.

Referências Bibliográficas

- Alloway, B. J. 2013. Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Environmental Pollution, vol. 22. Netherlands: Springer Netherlands.
- Alves, L. C., Seo, E., S., M. 2014. Caracterização do resíduo sólido proveniente do processo galvânico para valoração econômica ambiental Eng Sanit Ambient, v.19 n.4, p. 423-434.
- Alves, R. et al. 2014. Metal concentrations in surface water and sediments from Pardo River, Brazil: Human health risks. Environmental Research, 33, p. 149–155.
- Amaral, A. A., PIRES, S. C., FERRARI, J. L. 2014. Qualidade da água e do sedimento de fundo de alguns córregos do município de Castelo, Estado do Espírito Santo. Revista Agro@mbiente, v. 8, n. 2, p. 194-203.
- American Public Health Association. 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington: Centennial Edition, ed. 22.
- Antunes, M. et al. 2009. Determinação da granulometria, dos parâmetros físico-químicos e do teor de metais biodisponíveis em sedimentos da Microbacia do Arroio Marrecas. In: XVIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. Campo Grande – MS.
- Bi, N. et al. 2014. Impact of artificial water and sediment discharge regulation in the Huanghe (Yellow River) on the transport of particulate heavy metals to the sea. Catena 121, p. 232–240.
- Brasil. Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. 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, DF. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2012.
- Campagna, A. F. et al. 2008. Analyses of the sediment toxicity of Monjolinho River, São Carlos, São Paulo State, Brazil, using survey, growth and gill morphology of two fish species (*Danio rerio* and *Poecilia reticulata*). Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 51, n. 1, p. 193-201.
- Cotta, J. A. O. 2006. Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR). 130 f. 2003. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- Environmental Canada. 2002. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables. <<http://www.ec.gc.ca>>.
- IBGE. IBGE - cidades. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=430510&search=rio-grande-do>>

sul|caxias-do-sul>. Acesso em: 01 ago. 2016.

Monroy, M.; Veiga, A.; Sostoa, A. et al. 2014. Metal concentration in water, sediment and four fish species from Lake Titicaca reveals a large-scale environmental concern. *Science of the Total Environment* 487, p. 233–244.

Mozeto, A. A. 2006. Coleta de sedimentos de ambientes aquáticos continentais, extração de águas intersticiais e determinação granulométrica. In: Mozeto, A. A., Umbuzeiro, G. A., Jardim, W. F. Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos: Cubo Multimídia, p. 26 – 35.

Poleto, C. 2007. Fontes potenciais e qualidade dos sedimentos fluviais em suspensão em ambiente urbano. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prezotti, L. et al. 2007. Manual de recomendação de calagem e adubação para o Estado do Espírito Santo. 5. ed. Vitória: SEEA/INCAPER/CEDAGRO.

Tang, W. Z., et al. 2010. Heavy metal sources and associated risk in response to agricultural intensification in the estuarine sediments of Chaohu Lake Valley, East China. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 945–951.

Vieceli, N. C. et al. 2013. Avaliação da Fisiografia de Bacias Hidrográficas de Caxias do Sul, RS. In: XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2013, Bento Gonçalves: Associação Brasileira de Recursos Hídricos.

Yuan, X. et al. 2014. Sediment properties and heavy metal pollution assessment in the river, estuary and lake environments of a fluvial plain, China. *Catena* 119, p. 52–60.

IV - Análise de metais em sedimentos em um trecho urbano da Bacia Hidrográfica do Rio Tega, no município de Caxias do Sul/Brasil



ANÁLISE DE METAIS EM SEDIMENTOS E NA COLUNA D'ÁGUA DO RIO TEGA – CAXIAS DO SUL/RS

Michele Schmitz^a, Fernanda Glaeser^b, Marcelo Giovanella^c, Vania Elisabete Schneider^d, Irajá do Nascimento Filho^e

^aUniversidade de Caxias do Sul, e-mail: mschmitz3@ucs.br; ^bUniversidade de Caxias do Sul, e-mail: fglaeser@ucs.br; ^cUniversidade de Caxias do Sul, e-mail: mgiovan1@ucs.br; ^dUniversidade de Caxias do Sul, e-mail: veschnei@ucs.br; ^eUniversidade de Caxias do Sul, e-mail: inascimf@ucs.br

Palavras-chave: metais; sedimentos; água

Introdução

O Rio Tega nasce no perímetro urbano de Caxias do Sul (RS) e, após um percurso de 34 km, tem sua foz no rio das Antas, no limite dos municípios de Flores da Cunha e Nova Pádua. A bacia hidrográfica do Rio Tega drena uma área de 294,76 km², estando inserida na Bacia Hidrográfica Taquari-Antas, localizada na Região Hidrográfica do Guaíba, se estendendo por parte dos municípios de Flores da Cunha, Nova Pádua e Caxias do Sul, onde cerca de 40% de sua área está inserida no perímetro urbano. Nessa região, efluentes domésticos e de atividades industriais são lançados nos corpos hídricos, que atuam como canal para o seu afastamento.

Nesse contexto, destaca-se que o município de Caxias do Sul é o segundo polo metal-mecânico do país, contribuindo no lançamento de efluentes nesses ambientes. Os metais estão entre os poluentes que podem estar presentes nos efluentes e sua fixação final ocorre em solos e sedimentos, podendo se acumular localmente ou serem transportados por longas distâncias já que, diferentemente dos poluentes orgânicos, não são biologicamente ou quimicamente degradados (MARCHAND et al., 2006).

Além disso, os sedimentos são constituídos por diferentes substratos geoquímicos (argila, sílica, matéria orgânica), com alta superfície específica e grande capacidade de troca catiônica. Em função desta última característica, os mesmos são capazes de reter e concentrar metais, o que torna a coluna sedimentar uma região particularmente importante como fonte ou sumidouro de contaminantes, uma vez que os materiais que a compõem são dinamicamente instáveis (MOZETO, 2007). Assim, os sedimentos podem reduzir as concentrações de poluentes na superfície das águas, agindo como filtros e, portanto, constituem valiosos testemunhos da poluição recente e antiga das águas superficiais, representando um local para a acumulação de muitos poluentes. Metais e poluentes orgânicos não polares têm uma forte tendência para se ligarem a partículas que estão sujeitas à sedimentação e, conseqüentemente, esses

poluentes podem não ser encontrados em formas dissolvidas (TANG, 2010).

Dentro desse contexto, o objetivo do presente estudo é avaliar a concentração dos metais alumínio, cádmio, chumbo, cromo, cobre, ferro, níquel e zinco em amostras de sedimentos do Rio Tega, bem como na coluna d'água, visando identificar uma inter-relação entre esses compartimentos ambientais.

Material e Métodos

Para a elaboração do presente estudo, foram coletadas cinco amostras de água bem como de sedimentos em um local pré-definido na Bacia Hidrográfica do Rio Tega, situado nas proximidades de um distrito industrial, o qual recebe o aporte de efluentes, especialmente industriais. As coletas ocorreram em cinco campanhas realizadas bimestralmente, tendo a primeira sido realizada em novembro de 2013 e a última em julho de 2014.

As amostras de sedimento (cerca de 2,0 kg) foram coletadas com o auxílio de uma pá de jardim, em áreas de remanso (profundidade de 10 a 20 cm) e acondicionadas em embalagens de polietileno, previamente lavadas com Extran alcalino 15 % v/v e ácido nítrico 50 % v/v. Após a coleta, as mesmas foram preservadas a 4 °C até o momento de execução das análises laboratoriais. A quantificação das espécies metálicas será realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), enquanto as amostras da coluna d'água foram processadas em laboratório com base nos métodos propostos pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005).

Resultados e Discussão

Até presente momento, os resultados relativos às análises realizadas na coluna d'água estão concluídos, sendo que os dados para as amostras de sedimentos estão em fase de

processamento. Na Tabela 1 são apresentadas as concentrações totais dos metais na coluna d'água para o local amostrado, ao longo das cinco campanhas, em comparação com os parâmetros mencionados para a Classe I na Resolução Conama nº 357/2005, a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.

Em 52,5 % das análises realizadas, os valores obtidos para as amostras de água ficaram abaixo do limite de detecção, sendo que não é evidente a variação entre uma campanha de amostragem e outra.

Deste modo, considerando que os metais em estudo podem se acumular no leito dos rios ou em depósitos de sedimentos, dando origem a uma nova fonte de contaminantes, podendo inclusive ser remobilizados para o ambiente, justifica-se a necessidade do estudo com relação aos sedimentos do curso fluvial em questão, embora a disponibilidade dos metais esteja diretamente relacionada às formas geoquímicas de retenção, associadas às reações químicas e processos físicos que dependem do pH, capacidade de troca catiônica (CTC) e a constituição mineralógica do solo (COTTA, 2003).

Considerações Finais

Embora não tenham sido evidenciadas elevadas concentrações de metais na coluna d'água, os resultados a serem obtidos através das análises de amostras de sedimento poderão demonstrar que os íons metálicos estudados estão em constante atividade com o meio aquático.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Secretaria de Meio Ambiente do município de Caxias do Sul e ao Instituto de Saneamento Ambiental da Universidade de Caxias do Sul pelo apoio recebido.

Referências

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington: Centennial Edition, ed. 22, 2012.

COTTA, J. A. de O. **Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR)**. 130 f. 2003. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2003.

MARCHAND, C.; et al. 2006. Heavy Metals Distribution in Mangrove Sediments along the Mobile Coastline of French Guiana. *Marine Chemistry*. v.98. p.1-17.

MOZETO, A. A. Coleta de sedimentos de ambientes aquáticos continentais, extração de águas intersticiais e determinação granulométrica. In: MOZETO, A. A., UMBUZEIRO, G. A., JARDIM, W. F. 2006. **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. São Carlos: Cubo Multimídia, p. 26 – 35.

TANG, W.Z., et al. Heavy metal sources and associated risk in response to agricultural intensification in the estuarine sediments of Chaohu Lake Valley, East China. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 945–951, 2010

LD	Metal	Campanha de amostragem (concentração em mg/L)					Classe I
		1	2	3	4	5	
0,1	Al	0,282	0,214	0,100	0,370	0,380	0,01
0,02	Cd	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,05
0,118	Pb	<0,118	<0,118	<0,118	<0,118	<0,118	0,025
0,023	Cu	<0,023	<0,023	<0,023	<0,023	0,032	0,18
0,053	Ni	<0,053	<0,053	<0,053	<0,053	0,070	0,001
0,034	Zn	0,101	0,141	0,197	0,121	0,136	0,3
0,064	Fe	2,388	2,169	1,782	3,68	1,923	0,1
0,04	Cr	<0,04	0,062	<0,04	<0,04	0,11	0,009

Tabela 1: Resultados para concentração de metais na coluna d'água

V - Avaliação de metais biodisponíveis em um trecho da Bacia Hidrográfica do Rio Tega/Sul do Brasil

AVALIAÇÃO DE METAIS BIODISPONÍVEIS EM UM TRECHO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TEGA/SUL DO BRASIL

Michele Schmitz¹; Vania Elisabete Schneider² & Marcelo Giovanela³

ABSTRACT – Sediments are an important carrier of contaminants in rivers and reduce pollutant concentrations in surface waters. Metals, discharged by anthropogenic activities through urban and industrial sewage discharge and mining activity, have a strong tendency to bind to particles that are subject to sedimentation. These metals and many organic pollutants persist in the ecosystem as they are not degradable (MWANAMOKI *et al.*, 2014). Within this context, this study aimed to evaluate the spatial distribution of bioavailable metallic species aluminum, cadmium, lead, copper, chromium, iron, nickel and zinc in sediment and water in three sampling points in the Tega river watershed in southern Brazil, relating them to the physicochemical characteristics of the matrices water/sediment and its location. The sampling point 1, which is situated in a region closer to the urban zone, the water presented physicochemical characteristics of anthropogenic pollution and not even in the sediments, representing recent pollution characteristics of release of industrial and domestic effluents. In the sampling point 2, which is on a dam, the results indicated that there is accumulation of lead, copper, nickel, zinc and chromium in the sediment. In point 3, located in a water turbulence region, pollution evidence are not significant.

Palavras-Chave – Sedimentos. Metais. Biodisponibilidade.

¹ Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis, Caxias do Sul/RS. Fone/Fax: (54) 3218 2507, e-mail: mschmitz3@ucs.br

² Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis, Caxias do Sul/RS. Fone/Fax: (54) 3218 2507, e-mail: veschnei@ucs.br

³ Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis, Caxias do Sul/RS. Fone: (54) 3218-2100/Ramal 2796 FAX: (54) 3218-2159, e-mail: mgiovan1@ucs.br

1 - INTRODUÇÃO

A poluição dos rios por metais e poluentes orgânicos persistentes representa um problema ambiental porque essas substâncias não são degradáveis no ambiente e podem persistir no solo e nos sedimentos, enquanto a maioria têm efeitos tóxicos sobre organismos vivos. A situação é particularmente acentuada em regiões em desenvolvimento e densamente povoadas, onde a maioria dos sistemas fluviais está recebendo efluentes industriais, de mineração ou domésticos sem tratamento ou tratamento ineficiente, além do escoamento de águas pluviais urbanas (MWANAMOKI *et al.*, 2014).

No que tange especificamente a sedimentos, que representam um compartimento de acumulação de poluentes com forte tendência para se ligarem a partículas sujeitas a sedimentação, tais como os metais, não existe uma legislação nacional que disponha acerca da sua qualidade no ambiente natural, exceto a Resolução CONAMA nº 454/2012 (BRASIL 2012) que disciplina a disposição dos sedimentos dragados. Nesse sentido, a avaliação da qualidade de sedimentos é realizada com base em valores-guia de qualidade de sedimentos internacionais (VGQS), que são valores numéricos embasados em bancos de dados de concentrações individuais de contaminantes inorgânicos e orgânicos, a partir dos quais são estabelecidas relações de causa (concentração de contaminantes) e efeito (resposta biológica de organismos bentônicos). Para ambientes de água doce, os principais VGQS são o TEL/PEL/SEL (Threshold Effects Level/Probable Effects Level/Severe Effects Level) (MOZETO, 2006).

Frente ao exposto, esse estudo teve por objetivo avaliar quantitativamente a distribuição espacial das espécies metálicas biodisponíveis alumínio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, níquel e zinco em sedimentos e na coluna d'água de três pontos de amostragem da Bacia Hidrográfica do Rio Tega, no sul do Brasil, relacionando-os com as características físico-químicas das matrizes água/sedimento e com a localização dos referidos pontos.

2 - METODOLOGIA

2.1 - Descrição da área de estudo e pontos de amostragem

A Bacia do Rio Tega está situada entre as latitudes 29° 0' 48,16" e 29° 12' 52, 92" S e longitudes 51° 21' 20,67" e 51° 7' 9,53" O, na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul, apresentando um perímetro de 116,81 km e drenando uma área de 294,76 km². O Rio Tega, principal corpo d'água da bacia, nasce no perímetro urbano de Caxias do Sul (RS) e, após um percurso de 34 km, tem sua foz no Rio das Antas, no limite dos municípios de Flores da Cunha e Nova Pádua (VIECELI *et al.*, 2013). Destaca-se que cerca de 40% da área da bacia está inserida no perímetro urbano do município de Caxias do Sul, enquanto 17,3% se localiza na área efetivamente urbanizada (Figura 1), na qual são desenvolvidas atividades industriais, como as de galvanoplastia.

Nessa região, foram avaliados três pontos de amostragem com base na sua localização geográfica e os usos do solo na área de influência direta. O primeiro ponto está situado em área urbana, em uma região onde deságuam efluentes de distrito industrial; o segundo ponto localiza-se na bacia de captação da Central Geradora Hidrelétrica Dona Maria Piana, e o ponto 3 está localizado no exutório da bacia (junto à foz do Rio Tega) (Figura 1).

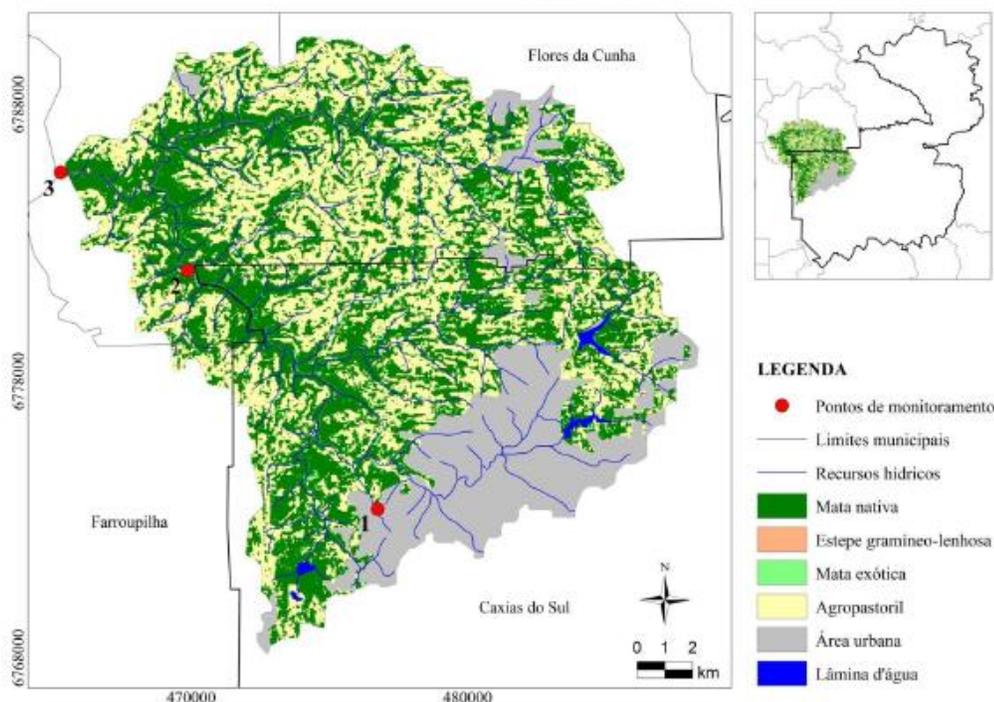


Figura 1. Mapa apresentando o uso e cobertura do solo da bacia hidrográfica do Rio Tega bem como a localização dos pontos de amostragem estudados

2.2 - Procedimentos de coleta e de análise de amostras

Em cada um dos pontos de amostragem foram coletados cerca de 2 kg de sedimento em uma profundidade de 10 a 20 cm, em áreas de remanso. Os sedimentos foram acondicionados em embalagens de polietileno previamente lavadas com Extran alcalino 15% v/v e descontaminadas com ácido nítrico (HNO_3) 50% v/v, sendo preservadas a 4 °C até o momento das análises. As coletas ocorreram bimestralmente, sendo a primeira realizada no mês de novembro de 2013 e a última em julho de 2014, totalizando cinco campanhas ao longo do período.

Foram realizados os ensaios de potencial hidrogeniônico (pH), umidade (U), matéria orgânica (MO) e capacidade de troca catiônica (CTC), baseados em metodologias empregadas por Cotta *et al.* (2006). As espécies metálicas biodisponíveis foram previamente extraídas com base no método EPA (Environmental Protection Agency) 3050-B, enquanto a leitura quantificação foi realizada por

espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em um espectrômetro ICAP 7200 DUO da Thermo Scientific.

Paralelamente, foram coletadas amostras da lâmina d'água nos pontos de amostragem, tendo sido realizadas as análises de condutividade (Cond.), oxigênio dissolvido (OD), potencial redox (ORP), sólidos totais dissolvidos (STD) e pH, através de uma sonda multiparâmetros Horiba U50, além da demanda bioquímica de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e sólidos suspensos totais (SST), de acordo com os métodos descritos pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2012). A quantificação dos metais foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com chama AAAnalyst 200 da Perkin Elmer.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentadas as concentrações totais dos metais na coluna d'água para os três pontos de amostragem, ao longo das cinco campanhas, em comparação aos parâmetros mencionados na Resolução CONAMA nº 357/2005, a qual dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. A Tabela 2, por outro lado, sumariza os resultados referentes às análises físico-químicas realizadas nas referidas amostras.

Dos pontos de amostragem estudados, o ponto 1 é o que recebe maior influência antrópica por estar mais próximo do centro urbano de Caxias do Sul. Nesse sentido, observaram-se os maiores valores para condutividade, DBO, DQO, SST e STD, e menores valores de OD, o que corrobora o fato desse local apresentar águas altamente poluídas. Para o ponto de amostragem 2, os valores obtidos estão situados em uma faixa intermediária entre os valores dos pontos de amostragem 1 e 3.

Em atenção ao ponto de amostragem 3, os valores para condutividade, DBO, DQO e sólidos totais dissolvidos e suspensos totais são menores em relação aos outros pontos de amostragem e, além disso, os valores para OD são consideravelmente superiores, principalmente em relação ao ponto de amostragem 1. É importante destacar que o ponto de amostragem 3 localiza-se em uma zona de turbulência das águas, local onde o Rio Tega deságua no Rio das Antas. Por esse motivo, fica evidente, com base na análise dos parâmetros mencionados, que o mesmo é o que menos sofre influência de ações antrópicas.

As concentrações dos elementos metálicos e cianetos na coluna d'água nos locais estudados estiveram abaixo do limite de detecção em parte das amostragens, não representando indícios de poluição por influência antrópica, com base nos parâmetros predispostos na legislação.

Tabela 1 - Resultados de metais e cianetos para as amostras de água na Bacia Hidrográfica do Rio Tega.

Ponto	Campa- nha	Al total (mg Al/L)	Cd total (mg Cd/L)	Pb total (mg Pb/L)	Cu total (mg Cu/L)	Ni total (mg Ni/L)	Zn total (mg Zn/L)	Fe total (mg Fe/L)	Cr total (mg Cr/L)	Cianeto (mg CN/L)
1	1	0,282	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,101	2,388	<0,04	<0,01
	2	0,214	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,141	2,169	0,062	<0,01
	3	0,100	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,197	1,782	<0,04	0,020
	4	0,370	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,121	3,680	<0,04	<0,01
	5	0,380	<0,02	<0,118	0,032	0,070	0,136	1,923	0,110	<0,01
2	1	0,264	<0,02	<0,118	0,040	0,134	0,120	0,836	0,790	<0,01
	2	0,637	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,034	0,667	<0,04	<0,01
	3	0,290	<0,02	<0,118	0,034	0,069	0,173	0,774	0,070	<0,01
	4	0,440	<0,02	<0,118	0,023	0,082	0,134	1,153	0,060	0,020
	5	0,310	<0,02	<0,118	0,038	0,054	0,138	0,750	0,100	<0,01
3	1	0,178	<0,02	<0,118	<0,023	0,090	0,107	0,514	0,040	<0,01
	2	0,382	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,034	0,336	<0,04	<0,01
	3	0,340	<0,02	<0,118	0,050	<0,053	0,052	0,515	<0,04	<0,01
	4	0,510	<0,02	<0,118	0,028	0,080	0,146	0,629	0,060	0,020
	5	0,470	<0,02	<0,118	<0,023	<0,053	0,078	0,577	<0,04	<0,01
Limite de deteccção		0,100	0,020	0,118	0,023	0,053	0,034	0,064	0,040	0,010
Classe Conama	I	0,1	0,001	0,01	0,009	0,025	0,18	0,3	0,05	0,005
	II	0,1	0,001	0,01	0,009	0,025	0,18	0,3	0,05	0,005
	III	0,2	0,01	0,033	0,013	0,025	5	5	0,05	0,022

Tabela 2 - Resultados de análises físico-químicas das amostras de água na Bacia Hidrográfica do Rio Tega.

Pontos	Campa- nha	Cond. (μ S/cm a 20°C)	DBO (mg O ₂ /L)	DQO (mg O ₂ /L)	ORP (mV)	pH 25°C	SST (mg/L)	STD (mg/L)	OD (mg O ₂ /L)
1	1	349	24,61	45	109	7,31	14	277	5,22
	2	246	10	21	120	6,69	11,5	160	4,2
	3	437	23,9	46	76	7,24	18,4	284	2,98
	4	377	29,2	62	80	6,8	43,6	246	2,42
	5	256	14,5	40	90	5,92	<10	230	5
2	1	230	7,7	23	191	7,66	<10	163	10,68
	2	268	5,82	14	217	7,8	12	174	11
	3	260	5,6	21	309	7,56	<10	170	11,65
	4	98	18,2	36	234	7,16	20,8	64	11,1
	5	143	7	19	102	6,07	<10	120	14,67
3	1	163	4,49	14	216	7,45	<10	106	13,45
	2	178	<1	6	280	7,54	<10	116	12,6
	3	173	3,5	7	300	7,37	<10,0	113	11,88
	4	248	17,1	33	233	7,15	13,6	161	12,42
	5	91	2,5	9	206	6,05	<10	155	16,6

Na Tabela 3 encontram-se os dados obtidos para as concentrações de metais biodisponíveis nas amostras de sedimento estudadas em comparação com os VGQS de TEL/PEL. Como pode ser constatado, as concentrações de cobre, níquel, zinco e cromo encontram-se acima do valor estabelecido para TEL em todas as amostragens. Além disso, o chumbo foi encontrado em maior concentração no ponto de amostragem 2, assim como pode-se verificar essa tendência também para cobre, níquel, zinco e cromo, exceto na campanha de amostragem 3, onde os dados indicam os maiores valores no ponto de amostragem 3.

Tabela 3 – Resultados das concentrações de metais biodisponíveis nas amostras de sedimentos na Bacia Hidrográfica do Rio Tega.

Ponto	Campa- nha	Al (%)	Cd (mg Cd/kg)	Pb (mg Pb/kg)	Cu (mg Cu/kg)	Ni (mg Ni/kg)	Zn (mg Zn/kg)	Fe (%)	Cr (mg Cr/kg)
1	1	3,55	0,24	24,76	155,10	57,78	505,36	3,02	315,50
	2	2,81	0,13	23,58	115,20	40,89	647,69	3,06	234,39
	3	3,39	0,14	17,78	119,30	35,74	427,22	3,28	225,17
	4	3,03	<0,50	13,49	107,50	35,61	600,27	4,63	208,18
	5	3,24	0,26	9,39	82,80	20,28	428,60	2,44	123,80
2	1	3,5	<0,5	32,76	307,90	217,00	724,98	3,10	505,50
	2	3,6	<0,5	28,03	257,10	157,01	642,08	2,93	344,90
	3	3,3	<0,5	29,28	261,50	176,19	744,89	3,03	443,36
	4	3,3	<0,5	29,96	206,70	142,4	551,38	3,00	350,03
	5	3,3	<0,5	30,97	203,10	148,73	557,85	2,88	421,76
3	1	3,61	<0,5	28,81	264,80	149,09	383,70	3,53	252,24
	2	4,38	<0,5	27,37	264,75	252,24	538,65	3,20	252,24
	3	3,56	<0,5	33,81	416,30	306,98	1.374,00	3,13	825,00
	4	3,26	<0,5	22,60	145,40	76,48	259,60	3,34	181,16
	5	2,74	<0,5	26,92	108,10	73,08	250,20	3,30	168,32
TEL			0,596	35,00	35,70	18,00	123,10		37,30
PEL			3,53	91,30	197,00	36,00	315,00		90,00

TEL - threshold effects level; PEL - probable effects level

Os resultados referentes às análises físico-químicas das amostras de sedimento, contemplando o pH, CTC, matéria orgânica e umidade são apresentados na Tabela 4. Em geral, os valores de CTC maiores que 5 cmol.kg^{-1} denotam uma alta capacidade de troca de cátions (COTTA *et al.*, 2006), o que ficou evidenciado nos pontos de amostragem 1e 2. Além disso, constata-se que os valores das concentrações de metais biodisponíveis no sedimento são proporcionais à CTC das respectivas amostras, quando esta é maior que 5 cmol.kg^{-1} .

O pH indicou um caráter ácido para os sedimentos, o que pode favorecer a mobilidade dos metais e sua solubilização, permitindo a sua ressuspensão e, por consequência, influenciando na biodisponibilidade dessas espécies químicas (PREZOTTI *et al.*, 2007). Com relação ao teor de

matéria orgânica, valores abaixo de 10% caracterizam sedimentos inorgânicos, o que favorece a solubilização dos minerais na coluna d'água (CAMPAGNA *et al.*, 2008), enquanto que altos teores de umidade indicam grande potencial na dissolução de íons, acarretando em uma alta capacidade de troca iônica (ANTUNES *et al.*, 2009). O maior grau de matéria orgânica é encontrado nas amostras do ponto de amostragem 2, o que não favorece a ressuspensão dos metais nessas condições.

Tabela 4 - Resultados de análises físico-químicas nas amostras de sedimento na Bacia Hidrográfica do Rio Tega.

Amostra	Campanha	CTC ($\text{cmol}_e\text{kg}^{-1}$)	pH	Umidade (%)	Matéria orgânica (%)
1	1	9,92	5,28	45,61	9,00
	2	7,55	5,32	54,75	9,99
	3	9,78	5,56	41,36	7,83
	4	7,42	5,05	35,96	6,55
	5	8,81	5,14	38,32	4,97
2	1	8,01	5,82	9,01	10,78
	2	14,34	6,16	16,34	22,44
	3	11,54	5,91	14,54	12,29
	4	11,24	5,33	15,24	14,42
	5	15,34	5,86	20,34	14,92
3	1	1,50	5,53	2,50	4,84
	2	1,97	6,14	3,97	5,90
	3	2,31	6,19	5,31	17,32
	4	1,49	5,83	5,49	6,09
	5	1,56	5,87	6,56	3,78

4 - CONCLUSÕES

Com base nos dados apresentados foi possível concluir que os valores das concentrações de metais biodisponíveis nos sedimentos foram proporcionais à CTC, especialmente com base no que foi diagnosticado no ponto de amostragem 2, onde as amostras representaram um importante compartimento acumulador de chumbo, cobre, níquel, zinco e cromo. O referido ponto de análise contempla um reservatório de água (barragem), portanto depreende-se que nesta área possivelmente vem ocorrendo um acúmulo das espécies metálicas estudadas nos sedimentos de fundo, as quais possuem características de bioacumulação ao longo da cadeia.

Em adição, o ponto de amostragem 1, que está situado em uma região mais próxima ao núcleo urbano, apresenta características físico-químicas de poluição antrópica na coluna d'água e não precisamente nos sedimentos, representando características de poluição recente de lançamento de efluentes industriais e domésticos. Já no que tange ao ponto de amostragem 3, pode-se notar baixos índices de matéria orgânica, CTC e umidade, os quais têm relação intrínseca com a localização

específica do ponto de amostragem, situado em uma região de maior turbulência das águas e mais distante dos centros urbanos.

A qualidade da água do Rio Tega é reflexo do lançamento de efluentes de origem predominantemente industrial e doméstica, e embora os resultados nos pontos 1 e 2 indiquem uma possível influência negativa do Rio Tega no Rio das Antas, os resultados do ponto 3 não confirmam esta influência, o que pode ser explicado pela diluição promovida pelo Rio Antas, devido a magnitude, em termos de vazão, que este representa, em comparação ao Rio Tega.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Secretaria de Meio Ambiente do município de Caxias do Sul e ao Instituto de Saneamento Ambiental da Universidade de Caxias do Sul pelo apoio recebido.

BIBLIOGRAFIA

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington: Centennial Edition, ed. 22.

ANTUNES, M. *et al.* (2009). “Determinação da granulometria, dos parâmetros físico-químicos e do teor de metais biodisponíveis em sedimentos da Microbacia do Arroio Marrecas” in XVIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. Campo Grande. Nov. 2009

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. 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, DF, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2012.

CAMPAGNA, A. F. *et al.* (2008). *Analyses of the sediment toxicity of Monjolinho River, São Carlos, São Paulo State, Brazil, using survey, growth and gill morphology of two fish species (Danio rerio and Poecilia reticulata)*. Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 51, n. 1, p. 193-201.

COTTA, J. A. *et al.* (2006). “Avaliação do Teor de Metais em Sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil”. Química Nova, Vol. 29, nº 1, pp. 40-45.

MOZETO, A. A. (2006). “Coleta de sedimentos de ambientes aquáticos continentais, extração de águas intersticiais e determinação granulométrica”, in *Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce*. Org. por Mozeto, A. A., Umbuzeiro, G. A. e Jardim, W. F. Cubo Multimídia, São Carlos - SP, pp. 26 – 35.

MWANAMOKI, P. M., *et al.* (2014). “Trace metals and persistent organic pollutants in sediments from river-reservoir systems in Democratic Republic of Congo (DRC): Spatial distribution and potential ecotoxicological effects”. *Chemosphere* 111, pp. 485–492

PREZOTTI, L. *et al.* (2007). Manual de recomendação de calagem e adubação para o Estado do Espírito Santo. 5. ed. Vitória: SEEA/INCAPER/CEDAGRO, 305 p.

VECELI, N. C. *et al.* (2013). “Avaliação da Fisiografia de Bacias Hidrográficas de Caxias do Sul, RS” in Anais do XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Bento Gonçalves. Nov. 2013.

VI - Study of Endocrine Disruptors in the Sediment of a South Brazilian River

Advanced Materials Research Vols 1120-1121 (2015) pp 862-866
© (2015) Trans Tech Publications, Switzerland
doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1120-1121.862

Submitted: 2015-04-05
Accepted: 2015-04-15

Study of Endocrine Disruptors in the Sediment of a South Brazilian River

NASCIMENTO Irajá do*¹, VIECELI Nathália Christine,
SCHMITZ, Michele³ and GLAESER Fernanda⁴

¹Center of Exact Sciences and Technology, University of Caxias do Sul. Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, bairro Petrópolis, CEP 95070-560, phone +55-54-32182668. e-mail: inascimf@ucs.br

²University of Lisboa, Superior technical Center.

³Postgraduate Program on Engineering and Environmental Sciences, university of Caxias do Sul.

⁴Environmental Engineering Course, University of Caxias do Sul

*Corresponding author: inascimf@ucs.br

Keywords: Endocrine disruptors; Chromatography; River Sediment; Di(2-ethylhexyl)phthalate; Sonication.

Abstract: This study investigated the occurrence of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) di-*n*-butylphthalate (DBP) and bisphenol A (BPA) in river sediment. The samples were collected from three selected points and extracted by sonication, using *n*-hexane and ethanol. The organic extracts were analyzed by gas chromatography with flame ionization detection (GC/FID). DBP and BPA were not detected. The average concentrations of DEHP range from 0.72 (± 0.04) to 27.90 (± 3.05) ng g⁻¹ of sediment. The best solvent for the extractions was *n*-hexane. However ethanol also shows good extraction yields of DEHP. These results showed an important anthropic contribution for the river contamination by endocrine disruptors.

Introduction

Plasticizers like DEHP and DBP can interfere in the functioning of the endocrine system and in the mechanism of hormone action. Endocrine deregulators or endocrine disruptors may cause reproductive anomalies (morphological and functional gonadal dysfunction, infertility and decreased libido) and congenital malformations [1]. Bornehag *et al.* [2] reported associations between dust concentrations of specific phthalate esters in house dust and asthma, rhinitis, and eczema in children. The long term exposure to high concentrations of DEHP can damage the liver and testicles, in mammals and cause death in aquatic species.

As plasticizers are used in packaging, clothing, films, paints, adhesives, cosmetics, ink printers and many other products, they are widespread in virtually all environments. DEHP was also detected in municipal solid waste compost [3], sewage and wastewater treatment sludge, river sediments [4], landfill leachate [5] and swine slaughterhouse wastewaters [6].

Bisphenol A (BPA), 4,4'-(1-methylethylidene)-bisphenol, is widely employed as a monomer in the production of polycarbonate and some epoxy resins [7] that are commonly employed as adhesives and cover materials. BPA improves some physicochemical properties of polymeric materials, such as resistance, hardness, and thermal stability. BPA can interact with humans and wildlife and cause adverse effects. Among the examples of these adverse effects are the formation of additional female organs, enlarged accessory sex glands, morphological and functional gonadal dysfunction and interference in the functioning of the endocrine system [8]. Zalko *et al.* [9] stated that BPA is readily absorbed and metabolized by the skin. The main objective of the present work was the quantitative analysis of DEHP, DBP and BPA in river sediment.

Materials and Methods

The Tega river watershed (area = 294.77 km² and perimeter = 116.77 km) is located between the latitudes 29° 0' 48,16" and 29° 12' 52,92" S and the longitudes 51° 21' 20,67" and 51° 7' 9,53" W, in the Norwest region of Rio Grande do Sul (Figure 1). The river springs are in the urban perimeter, receiving the major part of the domestic and industrial sewages.

For the present study, two urban and one rural point were chosen for the collections (Fig. 1). These points represents areas with high (point 1), medium (point 2) and low (point 3) urban activities.

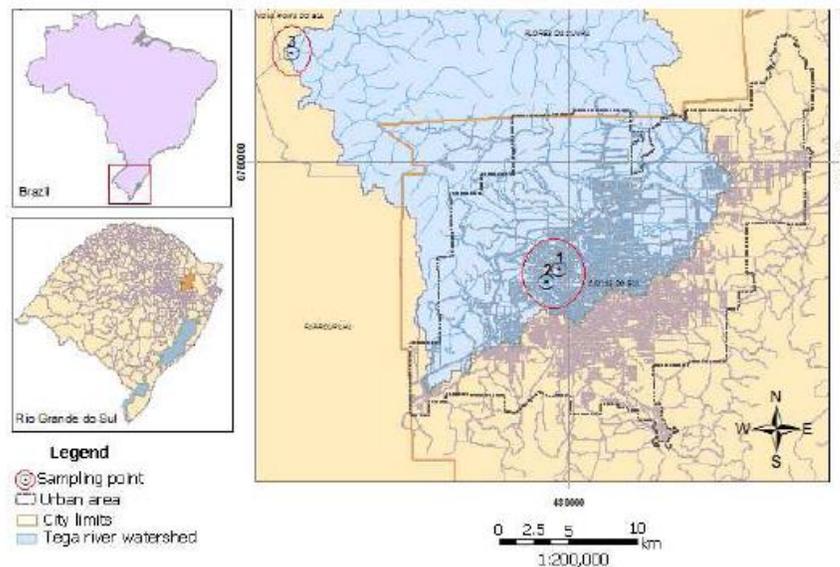


Fig. 1: Sampling points

The collections were performed monthly during three months. The sediment samples (100 g) were freeze dried (lyophilization) and size homogenized in a steel sieve with 2 mm mesh. Ten grams of the homogenized samples were extracted by sonication (three cycles of 30 min) in *n*-hexane and ethanol (organic extracts 1). The organic extracts 1 were dried overnight in a fume hood. One mL of the appropriate solvent was added to the solid extracts (organic extracts 2). An Agilent gas chromatograph GC 7820A equipped with autosampler and flame ionization detector was used for identification of the target compounds by comparison of the retention times of the samples peaks and the standard compounds (> 90% purity, Merck Co., Rio de Janeiro, Brazil). The quantification was done by the internal normalization method. An Elite-5 (Massachusetts, USA) fused silica capillary column (30 m × 0.25 mm i.d. crossbond 5% diphenyl-95% dimethyl polysiloxane, 0.25 μm film thickness) was used for the GC separation employing the following oven temperature program: 150 °C (5 min hold) heating to 220 °C at 3 °C min⁻¹ and heating to 300 °C at 10 °C min⁻¹ (5 min hold). The injector and detector temperatures were 250 and 300 °C, respectively. The injection volume was 1.0 μL (n = 3) in the split mode (1:50). Plastic or rubber materials were not used to avoid contact with samples or solvents. During the entire experimental period, extraction blanks were analyzed by GC/FID and peaks of the target compounds were not detected.

Results and Discussions

DBP and BPA were not detected in any of the sampling points despite the solvent polarity. DEHP was detected at low average concentrations (0.72±0.04 and 0.63±0.02 ng g⁻¹ of sediment –

ethanol extracts) in the points 1 and 2, respectively (Fig. 2). Higher average concentrations of DEHP were found in the point 3 (27.90 ± 3.05 and 11.17 ± 1.33 in the *n*-hexane and ethanol extracts, respectively).

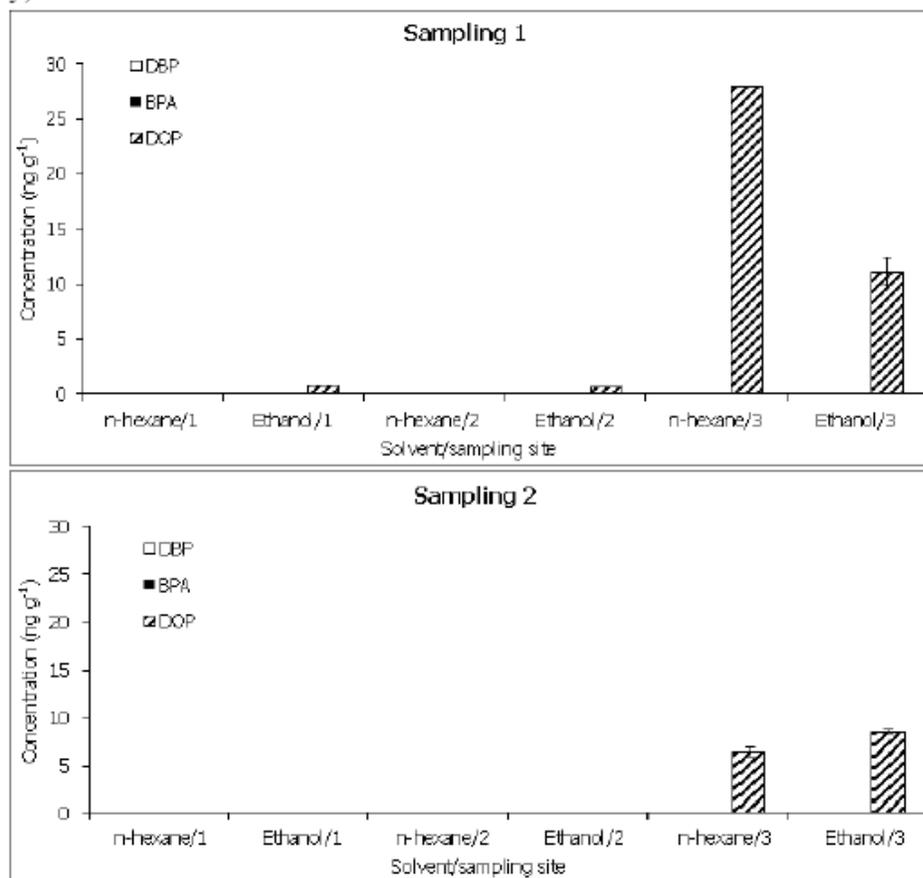


Fig. 2: Detection of the target compounds in the sampling points. Error bars represent \pm standard deviations.

These results suggest an important contribution of the urban environment to the pollution of a supposedly clean rural environment. It is important to say that in the point 3 no industrial activities or sewage release were observed. The DEHP concentrations in point 3 are by far higher than the results recently published by Wang et al. [10] and Sun et al. [11]. However, concentrations as high as 62 and 1,400 ng g⁻¹ were reported by Teil et al. [12] and Selvaraj et al. [13] respectively.

An unexpected result was the extraction of DEHP by ethanol, since no chemical affinity must be expected between a nonpolar (DEHP) and a polar (ethanol) compound. Probably the agitation of the sediment particles by the ultrasound waves promotes the drag of any adsorbed molecule to the liquid phase, independently of the polarity effects.

The Table 1 shows the physicochemical characteristics of the samples at each sampling point.

TABLE 1: PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE SAMPLES.

Collection 1						
Sampling point	pH	COD [mg O ₂ /L]	BOD [mg O ₂ /L]	Total dissolved solids [mg/L]	Total solids [mg/L]	Total suspended solids [mg/L]
1	7.86	102	53.5	260	164	31.2
2	8.02	40	19.9	173	207	<10
3	7.19	16	5.07	148	191	10.8
Collection 2						
Sampling point	pH	COD (mg O ₂ /L)	BOD (mg O ₂ /L)	Total dissolved solids (mg/L)	Total solids (mg/L)	Total suspended solids (mg/L)
1	7.98	84	53.9	287	355	85.5
2	8.6	63	38.6	220	228	16.8
3	7.38	11	2.18	66	101	<10

The DEHP has low water solubility (0.285 mg L^{-1}) [14]. In this way, the detection levels in the water phase must be directly related to the adsorption onto the surface of the suspended solid particles and organic matter. The higher concentrations of DEHP in the point 3 may be explained by the low values of organic matter and suspended solids contents, as suggested in a recent study of Iovatel *et al.* [15]. (Table 1).

Conclusions

The results of the present study reveal a great influence of anthropic activities on the contamination of the river sediment by DEHP. BPA and DBP were not detected. The collection point with higher DEHP concentration (point 3) was the one without urban or industrial activities and low physicochemical characteristics (as total dissolved solids, total solids and total suspended solids). Probably the contaminant was carried out from the urban points located near the downtown.

The next steps of the present study will be the evaluation of the target compounds in the water phase of the studied sampling points because the deposition of the target compounds may be directly dependent of the water flux, among other factors.

Acknowledgements

Authors thank to CNPq (National Council of Research and Technological Development) and FAPERGS (Research Foundation of the Rio Grande do Sul State).

References

- [1] P. Nelson, Epidemiology, biology, and endocrine disrupters *Occup. Environ. Med.* 60 (2003), 541-542.
- [2] C. Bornehag, J. Sundell, C. J. Weschler, T. Sigsgaard, B. Lundgren, M. Hasselgren, L. Hägerhed-Engman, The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: a nested case-control study, *Environ. Health Perspect.* 112 (2004) 1393-1397.
- [3] H. Akon, B.Yoon, K. Takayuki, H. Mariko, M., Maya, N. Takashi, Separation of endocrine disruptors from aqueous solutions by pervaporation: Dioctylphthalate and butylated hydroxytoluene in mineral water, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 1737-1742.
- [4] M. Möder, P. Popp, J. Pawliszyn, Characterization of water-soluble components of slurries using solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography–mass spectrometry, *J. Microcol. Sep.* 10 (1998) 225-234.
- [5] I. Nascimento, C. von Muhlen, P. Schossler, E.B. Caramão, Identification of some plasticizers compounds in landfill leachate, *Chemosphere* 50 (2003) 657-663.
- [6] C.P. Aguilar, M. Peruzzolo, M. Di Luccio, R.M. Dallago, I. Nascimento, qualitative study of organic compounds in wastewaters of a swine slaughterhouse, *Environ. Monit. Assess.* 116 (2006) 103-110.
- [7] T. Yamamoto, A. Yasuhara, H. Shiraishi, O. Nakasugi, Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates, *Chemosphere* 42 (2001) 415-418.
- [8] V. E. Forbes, H. Seleka, A. Palmqvista, J. Aufderheide, R. Warbritton, R. Poundsc, N. Thompson, N. Hoeven, N. Caspers, Does bisphenol A induce superfeminization in *Marisa Cornuarietis*? Part I: Intra- and interlaboratory variability in test endpoints, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 66 (2007) 309-318.
- [9] D. Zalko, C. Jacques, H. Duplan, S. Bruel, E. Perdu, Viable skin efficiently absorbs and metabolizes bisphenol A *Chemosphere* 82 (2010) 424-430.
- [10] J. Wang , L. Bo, L.. Li, D. Wang, G. Chen, P. Christie, Y. Teng, Occurrence of phthalate esters in river sediments in areas with different land use patterns, *Sci. Total Environ.* 500-501(2014)113-119.
- [11] J. Sun, J. Huang, A. Zhang, W. Liu, W. Cheng, Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime, *J. Hazard. Mater.* 248-249 (2013) 142-149.
- [12] M. Teil, K. Tlili, M. Blanchard, P. Labadie, F. Alliot, M. Chevreuil, Polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, and phthalates in roach from the Seine river basin (France): impact of densely urbanized areas, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 66 (2014) 41-57.
- [13] K. K. Selvaraj, G. Sundaramoorthy, P. K. Ravichandran, G. K. Girijan, S. Sampath, B. R. Ramaswamy, Phthalate esters in water and sediments of the Kaveri River, India: environmental levels and ecotoxicological evaluations, *Environ. Geochem. Health.* 37 (2015) 83-96.
- [14] I. Latorre, S. Hwang, M. Sevillano, R. Montalvo-Rodríguez, PVC biodeterioration and DEHP leaching by DEHP-degrading bacteria, *Int. Biodeter. Biodgr.* 69 (2012) 73-81.
- [15] E.R. Lovatel, E.M. Cardoso, N.C. Viecelli, L. Calábria, I.N. Filho, The importance of the suspended solids parameter on the quantitative analysis of di-n-butyl phthalate in a wastewater treatment system, *J. Environ. Sci. Heal. A* 46 (2011) 258-262.

ANEXO A: Comprovante de submissão de artigo para o periódico Journal of Environment and Biotechnology Research

Dear Prof. Giovanela

Your scientific manuscript has been received by "Journal of Environment and Biotechnology Research".

Reference number of your manuscript is "JEBR-0417-02". Kindly quote this reference number for future queries.

Thank you for submitting your work to this journal.

Once the reviews are completed, the journal office will contact you.

Best Wishes,

Dr. K. Vijayaraghavan

Editor

JEBR

Department of Chemical Engineering

IIT MADRAS

Chennai 600036, INDIA

Ph: +91-44-22575156

https://www.researchgate.net/profile/Vijayaraghavan_Kuppusamy

<http://orcid.org/0000-0001-8076-4278>

<http://scholar.google.co.in/citations?user=90TJK6EAAAAJ&hl=en>