

## Concentração de metais em sedimentos na bacia hidrográfica do município de Umuarama (PR)

Maria Estela Casale Dalla Villa\*

### Resumo

Os sedimentos desempenham um papel fundamental em ecossistemas aquáticos, já que são capazes de acumular e remobilizar contaminantes. Sendo assim, o presente trabalho teve por objetivo avaliar as características de pH e quantificar os teores dos metais Cu, Zn, Pb, Cd, As, Ni, Cr, Mn, Fe e Se nos sedimentos em 4 pontos de coleta ao longo da bacia hidrográfica do córrego Pinhalzinho II no município de Umuarama no noroeste do Paraná. As coletas foram sazonais no decorrer de um ano. Foram detectadas nas amostras os elementos Cu, Zn, Mn e Fe, os quais estão abaixo dos limites do *Canadian Environmental Quality Guidelines (EQGs)*. Os resultados desse trabalho parecem ter correlação direta com a constituição da área em estudo e apontam para necessidade de um monitoramento da concentração de espécies metálicas nessa bacia, já que muitos desses elementos estão sob ambiente de pH ácido, podendo aumentar sua toxicidade e ser remobilizados para coluna d'água.

**Palavras-chave:** meio ambiente, pH, análise química, espécies metálicas.

*Metal concentration in sediments in basin hidrografica of the city of Umuarama/PR - Brazil*

### Abstract

Sediments play a major role in aquatic ecosystems, since they are able to accumulate and remobilize contaminants. Therefore, this study aimed to evaluate the characteristics of pH and quantify the levels of Cu, Zn, Pb, Cd, As, Ni, Cr, Mn, Fe and Se in sediments collected at four points along the basin watershed stream Pinhalzinho II in the municipality of Umuarama in northwestern Paraná. Samples were seasonal collected during a year. Were detected in the samples the elements Cu, Zn, Mn and Fe, which are below the limits of the Canadian Environmental Quality Guidelines (EQGs). The result of this work appear to have direct correlation with the constitution of the study area and point to a need for monitoring the concentration of metallic species in the basin, since many of these elements are under acid pH environment and can increase its toxicity and to be remobilized water column.

**Key words:** environment, pH, chemical analysis, metallic species.



\* **MARIA ESTELA CASALE DALLA VILLA** é licenciada em Geografia pela Universidade do Estado de Mato Grosso - UNEMAT (2006). Mestrado em Geografia pela Universidade Estadual de Maringá - UEM (2010).

## Introdução

Devido à exploração da terra de modo inadequado e o desmatamento da região, o Noroeste do Paraná é uma das mesorregiões mais degradadas ambientalmente, com apenas 4,1 % da cobertura florestal original preservada (IPARDES, 2004).

A área de estudo é a bacia do córrego Pinhalzinho II inserida no município de Umuarama – noroeste do Paraná, e como tal, sofre com ausência de vegetação ao longo das drenagens refletindo, em parte, o crescimento desordenado da malha urbana e a intensa prática da agropecuária.

Muitos dos metais são naturalmente incorporados à água durante o próprio ciclo hidrológico. No entanto, suas concentrações podem ser drasticamente aumentadas com uso em larga escala de produtos químicos na agricultura e a disposição inadequada de resíduos industriais e urbanos. Estas formas de contaminação são particularmente preocupantes em regiões agrícolas e em centros urbanos em desenvolvimento que não possuem um sistema de saneamento adequado, e grande parte dos resíduos domésticos gerados inevitavelmente acabam atingindo corpos d'água.

Os sedimentos têm sido reconhecidos, nos últimos anos, como um compartimento de grande importância no estudo da qualidade de um corpo hídrico, pois, de acordo com Esteves (1998) tudo o que esteve em algum momento no corpo hídrico migra para o sedimento, acumulando-se, atuando este como um testemunho do que ocorreu na lamina d'água.

Segundo Soares et al. (1999) os metais não são permanentemente fixados e podem ser remobilizados no meio aquático em função de mudanças nas

condições ambientais, tais como o pH entre outras. De acordo com Pavan e Bigham (1982), os metais apresentam maior mobilidade em condições ácidas, podendo aumentar a toxicidade.

Frente a essas constatações, esse trabalho teve como principal objetivo avaliar as características de pH e quantificar os teores dos metais Cu, Zn, Pb, Cd, As, Ni, Cr, Mn, Fe e Se nos sedimentos em 4 pontos de coleta ao longo da bacia do córrego Pinhalzinho II. Esse estudo poderá fornecer subsídios para a implantação de programas de controle e gestão ambiental.

De acordo com Förstner et al. (1998) os elementos metálicos analisados nesse estudo foram escolhidos por estarem entre os de maior utilização no mundo e por isso são os mais estudados do ponto de vista toxicológico.

## Localização da área de estudo

A área de estudo é a bacia do córrego Pinhalzinho II, localizada na região noroeste do Paraná (Fig.1). Essa bacia se desenvolve nos municípios de Umuarama num pequeno setor do município de Cruzeiro do Oeste. Compreende uma área de aproximadamente 182,6 Km<sup>2</sup>, centrado pelas coordenadas geográficas 23°47'55" S de latitude e 53°18'48" W de longitude e altitude em torno de 182 m (IPARDES, 2004). Segundo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2009), a população do município de Umuarama é de 98.855 habitantes.

Os pontos de coletas foram escolhidos objetivando representar as diversas atividades desenvolvidas na bacia. Em razão disso as coletas foram feitas no córrego Pinhalzinho II e em dois afluentes, córrego do Cedro e ribeirão

Esperança. Os pontos foram distribuídos da seguinte maneira:

- Ponto 1, localizado próximo à cabeceira de drenagem do córrego Pinhalzinho II, está sob influência da área urbana. Nesse ponto o córrego foi retilinizado, na tentativa de melhorar o fluxo hídrico durante os períodos de cheias. Apresenta canal com 5 m de largura e cerca de 30 cm de lâmina d'água.
- Ponto 2 está situado no córrego Cedro, em área rural sob pastagem e cultivo de milho. A

seção do canal apresenta cerca de 4m de largura com lâmina d'água em torno de 40 cm de profundidade.

- Ponto 3 está próximo à confluência do ribeirão Esperança com o córrego Pinhalzinho II, também está na área rural, predominando nessa subbacia pastagem e cultivo de cana-de-açúcar. Nesse ponto a seção do canal apresenta 4 m de largura e 100 cm de lâmina d'água.

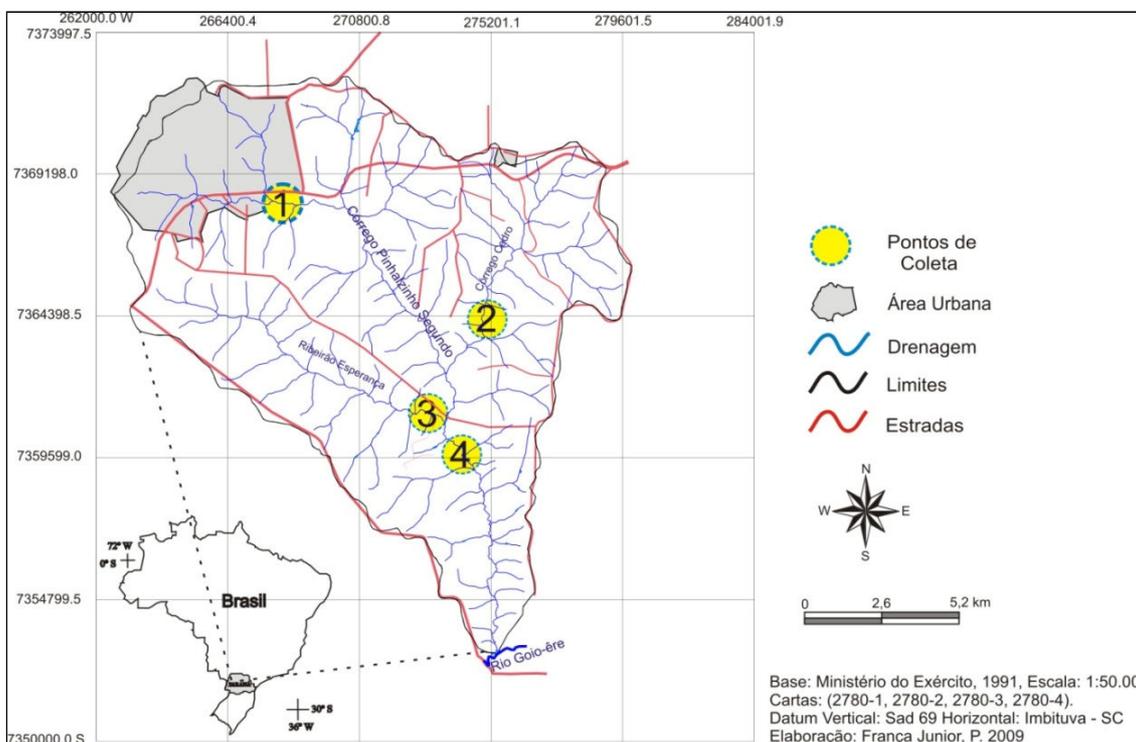


Figura 1 – Localização da área de estudo e dos pontos de coleta

- Ponto 4 também está situado no córrego Pinhalzinho II, porém após a confluência do córrego do Cedro e do ribeirão Esperança. A seção do canal desse local varia em torno de 10m e a profundidade varia entre 1 a 2 m conforme o

período de chuvas. Esse ponto é importante porque recebe influência tanto do ribeirão Esperança quanto do córrego Cedro.

## Metodologia

Foram coletadas amostras no período de 1 ano (2008 a 2009), durante as estações (primavera, verão, outono e inverno), ou seja, as coletas foram sazonais permitindo verificar as mudanças nos parâmetros químicos dos sedimentos durante as diferentes estações do ano. As coletas foram realizadas sempre no período da manhã.

As mensurações de pH foram realizadas *in loco* utilizando um analisador digital portátil (Xplorer GLX Datalogger, Pasco<sup>®</sup>), previamente calibrado.

Os procedimentos aqui descritos estão de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WPCF, 1989).

## Coleta das amostras de sedimento e pré-tratamento

As amostras foram coletadas nas margens e no centro das drenagens, utilizando uma pá limpa. Os pontos de coletas estão em um ambiente predominantemente arenoso, sem correnteza e com profundidade variando entre 30 cm a 1 m. As amostras deformadas foram armazenadas em sacos plásticos devidamente etiquetados, e colocadas em caixa de isopor, para posterior análise. As amostras de sedimentos foram colocadas em bandejas para secar em temperatura ambiente. Quando secas foram desagregadas em um gral de porcelana sendo, em seguida, fracionados através de uma peneira para a separação da fração granulométrica fina.

## Análise de metais dos sedimentos

Para a quantificação dos metais Cu, Zn, Pb, Cd, As, Ni, Cr, Mn, Fe e Se as amostras de sedimento secas foram

previamente digeridas, em triplicata, em sistema aberto e por via úmida, com aquecimento convencional a aproximadamente 150 °C, em um bloco digestor na presença de HNO<sub>3</sub>, HCL e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de acordo com método proposto por Keithy (1996). Em seguida as soluções foram filtradas e avolumadas para 50 mL com água ultrapurificada, logo após, analisadas por espectrometria de absorção atômica com chama (AAS) em espectrômetro do modelo Varian<sup>R</sup> 10 plus do laboratório de Agroquímica da UEM. Para todas as amostras, preparou-se a amostra branca.

## Descrição dos Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos pelo Canadian Environmental Quality Guidelines (EQGs)

Segundo Mariani (2006) a complexidade do sedimento é muito grande e ainda não se conhecem por completo os mecanismos que atuam na coluna sedimentar, o que dificulta o estabelecimento de critérios químicos rígidos para estabelecer a sua qualidade. Como não há no Brasil uma legislação que regularmente a concentração de metais em sedimento, os teores de metais encontrados para as amostras analisadas foram comparadas com os valores-guia de qualidade de sedimento pelo Canadian Environmental Quality Guidelines (EQGs) internacionais e também utilizado como referência pela CETESB.

Os valores – guia do Canadá são baseados em um banco de dados químicos e biológicos obtidos na América do Norte e elaborados sob patrocínio do Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME), o qual originou o Protocolo de Derivação dos Princípios Canadenses para a Qualidade dos Sedimentos e para a Proteção da Vida Aquática (ENVIROMENT CANADA, 1995).

O Protocolo Canadense estabelece dois valores-guia: o TEL (*Threshold Effect Level*) e o PEL (*Probable Effect Level*) (Tabela 1). Esses valores-guia são baseados nas concentrações totais e na

probabilidade de ocorrência de efeitos deletérios na biota em decorrência da sua exposição a esses níveis de concentração.

Metais	TEL (mg /kg)	PEL
Arsênio	5,90	17,0
Cádmio	0,60	3,50
Chumbo	35,0	91,30
Cobre	35,7	197,0
Cromo	37,3	90,0
Mercúrio	0,17	0,49
Níquel	18,0	35,9
Zinco	123,0	315,0

Tabela 1 - Valores-guia estabelecidos pelo “Canadian Council of Ministers of Environment” TEL e PEL para sedimentos<sup>1</sup>

O menor limite (TEL) representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos aquáticos. O maior limite (PEL), por outro lado, representa a concentração acima da qual são frequentemente esperados efeitos adversos para os organismos. Na faixa entre TEL e PEL situam-se os valores onde ocasionalmente espera-se a ocorrência de tais efeitos (SILVÉRIO, 2003).

## Resultado e discussão

### Determinação de pH

O pH ou potencial hidrogeniônico diz respeito à concentração de íons hidrogênio (H<sup>+</sup>), sobre a qual é determinada se a água está em condição de acidez, neutralidade ou alcalinidade, sendo que o pH varia de 0 a 14. Como origem natural pode-se citar a dissolução de rochas, absorção de gases da atmosfera, oxidação da matéria orgânica e fotossíntese. O homem contribui com a variação do pH da água por meio de despejos domésticos e industriais. Os valores de pH que divergem muito do valor neutro podem afetar a vida aquática (VON SPERLING, 2005). Os critérios de proteção de vida aquática fixam pH entre 6 e 9 (MACEDO, 2004).

A escala é constituída de uma série de números variando de 0 a 14 determinando graus de acidez à alcalinidade, respectivamente. Na água quimicamente pura os íons H<sup>+</sup> estão em equilíbrio com os íons OH<sup>-</sup> e, seu pH é neutro ou seja igual a 7. Os valores abaixo de

<sup>1</sup> TEL “Threshold Effect Level”, ou seja, concentrações abaixo desse valor são raramente associadas a efeitos biológicos adversos.  
PEL “Probable Effect Level”, ou seja, concentrações acima desse valor são frequentemente associadas a efeitos biológicos adversos.

7 indicam aumento de acidez, valores acima de 7 indicam aumento de condições básicas (VON SPERLING, 1996).

A figura 2 exibe as variações nos teores de pH com base nos resultados obtidos durante a pesquisa. Comparando-se os valores de pH nos córregos da área rural e urbana, durante as estações do ano, os maiores valores foram encontrados no córrego Pinhalzinho II. No ponto 1, sob influência da área urbana, no inverno os valores de pH variam entre 7,0 e 7,6, isto é, desde neutro a levemente alcalino, respectivamente.

Esses valores podem estar relacionados com a entrada de material de esgoto doméstico, urbano e industrial sem tratamento prévio.

O ponto 2 (pH 6,5 a pH 6,8) e o ponto 3 (pH 6,3 a pH 6,6) exibiram pequena variação, apresentando sempre os menores valores durante todo o período de coleta, portanto com tendência ser levemente ácido.

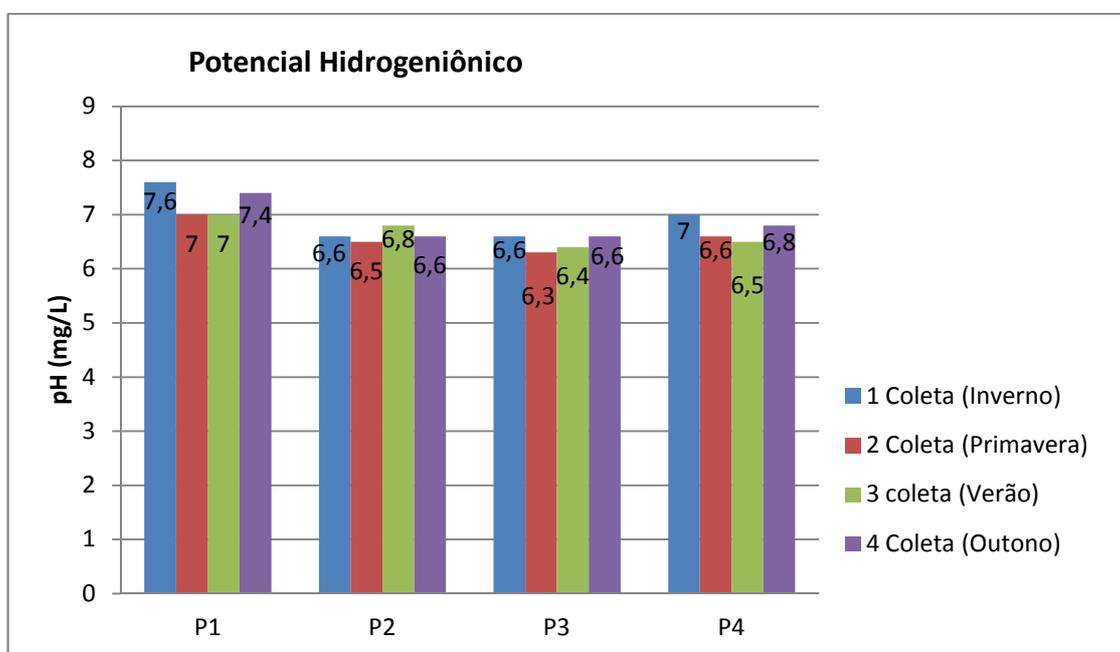


Figura 2 - Faixas de variações de pH nas amostras analisadas do córrego Pinhalzinho II

No ponto 4 o pH variou de 6,5 a 7,0, portanto está entre ácido a neutro. De acordo com dados obtidos pode-se constatar pequena variação nos teores de pH.

### Determinação de metais

Na tabela 2 estão representados as concentrações dos metais Cu, Zn, Pb, Cd, As, Ni, Mn, Cr, Fe, Se das amostras dos sedimentos.

Na primeira coleta foram detectados os elementos químicos Zn, Pb e Fe. O Pb aparece apenas no ponto 1, provavelmente devido algum despejo industrial. Verifica-se um aumento dos teores do elemento Zn com concentração no ponto 3 e uma diminuição no ponto 4. O elemento Fe concentra-se no ponto 2 com queda no ponto 3.

Na segunda coleta identificou-se Cu (apenas no ponto 1), Zn (no ponto 1 e 3), Mn (ponto 1 e 2) e Fe (em todos os pontos). O Mn concentra-se no ponto 2. Os teores de Fe aumentam gradativamente com concentração no ponto 4.

Na terceira coleta aparecem os elementos Cu (exceção do ponto 4), Zn, Mn (apenas no ponto 2) e Fe. O elemento Zn concentra-se no ponto 2 e 3 diminuindo no ponto 4. O Fe aparece concentrado no ponto 3 diminuindo nos outros pontos.

Tabela 2 - Concentração média dos metais analisados nos sedimentos em (mg/kg)

<b>Primeira Coleta – Inverno</b>										
<b>Pontos</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>As</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Se</b>
1	ND	6,1	4,0	ND	ND	ND	ND	ND	416,7	ND
2	ND	7,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	913	ND
3	ND	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	91,3	ND
4	ND	4,4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	263	ND
<b>Segunda Coleta – Primavera</b>										
<b>Pontos</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>As</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Se</b>
1	3,6	2,6	ND	ND	ND	ND	ND	35,2	1.717	ND
2	0,7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	90,7	2.390	ND
3	ND	655,4	ND							
4	ND	16,4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.220	ND
<b>Terceira Coleta – Verão</b>										
<b>Pontos</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>As</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Se</b>
1	0,3	7,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	942,3	ND
2	0,3	37,5	ND	ND	ND	ND	ND	221,6	3.783	ND
3	0,07	34,4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.408	ND
4	ND	4,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	785,0	ND
<b>Quarta Coleta – Outono</b>										
<b>Pontos</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>As</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Se</b>
1	ND	0,528	ND							
2	ND	0,181	1,758	ND						
3	ND	0,493	ND							
4	ND	0,477	ND							
<b>TEL</b>	35,7	123	35	0,596	5,9	18	37,3	-	-	-
<b>PEL</b>	197	315	91,3	3,5	17	18	35,9	-	-	-

ND (valores não detectados).

Na quarta coleta detectou-se Zn e Mn (apenas no ponto 2) e o Fe (em todos os pontos). O elemento Fe apresenta concentração no ponto 2 e diminuição dos outros pontos.

Os valores obtidos, a partir das análises dos sedimentos em comparação com os valores guias estabelecidos, mostram não haver teores acima dos limites permitidos.

Não há valores estabelecidos que correspondessem aos níveis aceitáveis de Mn, Fe e Se.

Relacionando os teores encontrados de pH e dos metais, pode-se concluir que os pontos 2, 3 e 4 são ácidos e portanto, os metais apresentam maior mobilidade, podendo aumentar a toxicidade. No ponto 1 o valor de pH é de neutro à básico não interferindo na mobilidade nem na toxicidade dos metais.

### Conclusão

Este estudo mostrou que apesar da falta de cobertura vegetal aliado a urbanização nas cabeceiras de drenagem, no que concerne aos metais e ao pH, o trecho de amostragem não apresentou sinais de contaminação. Apenas os elementos Cu, Zn, Mn e Fe foram detectados, porém abaixo dos limites TEL, concentração a qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos aquáticos. A presença desses elementos pode estar associada à contribuição natural do substrato geológico, caracterizado pela Formação Caiuá, os quais derivam os solos latossolos argilosos e arenosos ricos em óxido de ferro. Observou-se pouca variação nos teores de pH, predominando levemente ácido. Portanto, de acordo com os dados obtidos os metais podem apresentar maior mobilidade.

Embora os elementos analisados não tenham sido detectados em

concentrações acima das permissíveis, os resultados apresentados nesse estudo apontam para a necessidade de monitoramento ambiental na bacia do córrego Pinhalzinho II, a fim de que se possam dar subsídios para a implantação de programas de prevenção a contaminação da água. Pois, em termos ecológicos o efeito crônico da contaminação, mesmo sob baixas concentrações, é muito difícil de determinar a curto e médio prazo, mas pode originar alterações imperceptíveis de longo prazo, como a diminuição do potencial biológico com conseqüências ecológicas, econômicas e sociais.

### Referencias

APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 17. ed. Washington: APHA.1989.

ESTEVES, F. de A. (1998). **Fundamentos de Limnologia**. 2 ed. Interciência, 575 p.

ENVIRONMENT CANADA. (1995). Protocol for derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqg/English/Ceqg/Sediment/default.cfm#pro>>. Acesso em: 26 set. 2008.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Demográfico**. Disponível: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em 20/12/2009.

IPARDES - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Leituras regionais: mesorregiões geográficas paranaenses**. Curitiba. 2004. 32p.

KEITH, L. **Compilation of EPA'S (Environmental Agency Protection) sampling and analysis methods**. 2<sup>nd</sup> Edition. New York: Lewis Publishers (CRC Press, Inc.). 1996.

MACEDO, J. A. B. DE. **Águas & Águas**. 2.ed. Atual. e ver. São Paulo: Varela. 2004.

MARIANI, C.F. (2006). Reservatório Rio Grande: caracterização limnológica da água

e biodisponibilidade de metais-traço no sedimento. Dissertação de Mestrado. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, 138 P.

PAVAN, M.A.; BIGHAM, F.T. Toxidez de metais em plantas. II. Caracterização da toxidez de níquel em cafeeiros. **Pesq. Bras.**, 1982. 328p.

SOARES, H.M.V.M.; BOAVENTURA, R.A.; MACHADO, A.A.S.C.; ESTEVES DA SILVA, J.C.G. (1999). Sediments as monitors of

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed.

Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais. 2005.

\_\_\_\_\_. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais. 1996.