



## VI-077 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS DISSOLVIDOS E NOS SEDIMENTOS DO RIO BARIGÜI, REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA

**Júlio César Rodrigues de Azevedo<sup>(1)</sup>**

Formado em Licenciatura e Bacharelado em Química pela PUC/PR, doutorado em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais – UEM/PR. Professor de Química Analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Desenvolve pesquisa em ambientes aquáticos, com determinação de metais, caracterização da matéria orgânica natural (MON) e do efeito da radiação solar na MON.

**Luiz Fernando Dombroski**

Graduando do curso de Tecnologia em Química Ambiental e aluno de iniciação científica.

**Alinne Mizukawa**

Graduanda do curso de Tecnologia em Processos Ambientais e aluna voluntária de iniciação científica.

**Rafael Duarte Kramer**

Graduando do curso de Tecnologia em Química Ambiental e aluno de iniciação científica.

**Thomaz Aurélio Pagioro**

Formado em Licenciatura e Bacharelado em Biologia pela UEM/PR, doutorado em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais – UEM/PR. Professor de Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Sete de Setembro, 3165 - Bairro Rebouças- Curitiba - Paraná - CEP: 80230-901 - Brasil - Tel: +55 (41) 3310-4666 - e-mail: [jcrazevedo@utfpr.edu.br](mailto:jcrazevedo@utfpr.edu.br).

### RESUMO

A bacia do rio Barigüi localiza-se no Primeiro Planalto Paranaense, na Região Metropolitana de Curitiba, constitui-se em um curso de água bastante poluído e tipicamente urbano, recebendo esgoto doméstico e industrial. As coletas de água foram realizadas trimestralmente, em três pontos, com amostragem na região superficial. No local foram medidos pH, temperatura e oxigênio dissolvido. No laboratório da UTFPR, foram determinadas as concentrações de: fósforo (total e ortofosfato), nitrogênio (nitrato, nitrito, amoniacal e total), demanda química de oxigênio e dos metais Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. As altas concentrações de fósforo total e ortofosfato, como também das formas de nitrogênio confirmam a presença de esgotos despejados de forma “clandestina” no rio Barigüi. O fósforo total ( $P_T$ ) apresentou concentração média de  $1454 \pm 1247 \mu\text{g P L}^{-1}$  e o nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_3$ ) foi de  $1194 \pm 749 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $N = 72$ ). As análises espectroscópicas confirmaram que a matéria orgânica dissolvida foi, principalmente, proveniente de despejos clandestinos de esgotos. Os valores da razão de fluorescência e os espectros de emissão (excitação de 370 nm) e sincronizados indicam que é baixa a quantidade de matéria orgânica pedogênica e que predomina carbono de fonte antropogênica. As concentrações de alguns metais, como o Pb, Mn e Al, estão acima dos limites estabelecidos pelo CONAMA 357/2005, indicando assim uma influência antropogênica do meio, principalmente dos despejos clandestinos de esgotos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Metais traço, características limnológicas, esgotos domésticos, sazonalidade.

### INTRODUÇÃO

Os rios são ambientes lóticos que possuem as seguintes propriedades: movimento unidirecional à foz; níveis variados de descarga e parâmetros associados, tais como velocidade da correnteza, profundidade, largura e turbidez; turbulência contínua e mistura das camadas de água, exceto em baixas altitudes; e estabilidade relativa do sedimento de fundo. Como todo ecossistema, os rios envolvem uma complexa interação da biota com o seu ambiente físico e químico. Deste modo, os ecossistemas lóticos são caracterizados por uma grande variabilidade e complexidade de parâmetros bióticos e abióticos, tornando-os essencialmente dinâmicos (SILVEIRA, 2004).

De acordo com Cairns *et al.* (1993), é de suma importância a correta identificação dos efeitos das ações antrópicas sobre os sistemas biológicos. Esta identificação é importante principalmente para podermos distinguir as variações naturais que ocorrem ao longo das estações do ano, por exemplo, daquelas variações induzidas pelo homem, através de suas alterações no funcionamento do ecossistema. A importância de se



analisar algumas características limnológicas do ambiente, além de constatar ou não a influência antrópica no meio e prever a atividade poluidora, consiste em relacionar essas características com a disponibilidade, mobilidade e toxicidade dos metais possivelmente presentes.

Além dos metais, a eutrofização artificial ou eutrofização cultural pode ser considerada um dos principais problemas de qualidade dos corpos aquáticos a partir da segunda metade do século XX. Suas causas foram reconhecidas pelos limnólogos somente na década de 60, quando surgiram os primeiros modelos quantitativos relacionando a eutrofização, às concentrações e aportes de fósforo. As consequências da eutrofização podem ser drásticas para o ambiente, impedindo a utilização múltipla dos recursos hídricos. A grande demanda por água limpa, que contemple vários usos, faz com que os reservatórios sejam geralmente construídos em regiões com maior densidade populacional, resultando no agravamento dos problemas da eutrofização e contaminação nesses ecossistemas. A eutrofização afeta diretamente o componente biótico dos recursos hídricos, gerando o aumento acentuado da biomassa de algas e de macrófitas aquáticas, e o componente sócio-econômico, por gerar compostos nocivos na água potável (MEHNER & BENNDORF, 1995).

Pelo fato dos ambientes aquáticos possuírem dois componentes que podem servir como meio de transporte e depósito dos elementos-traço, a coluna de água e o sedimento (LUOMA, 1983; GATTI *ET AL.*, 1999) torna-se importante avaliar estes compartimentos para poder entender o que está ocorrendo neste ambiente aquático. Assim, os metais estão presentes, nas águas, nas formas dissolvidas, particuladas e coloidais, e nos sedimentos se distribuem nas suas diversas fases geoquímicas. As análises da concentração de metais em água, não são suficientes para constatação do nível de contaminação por metais em ambientes aquáticos. Os metais podem também estar incorporados a partículas (óxidos de ferro e manganês, sulfetos, argilas, matéria orgânica e outros), sendo necessário determinar a concentração e a forma que estes metais estão incorporados nos sedimentos (MACDONALD *et al.*, 2002).

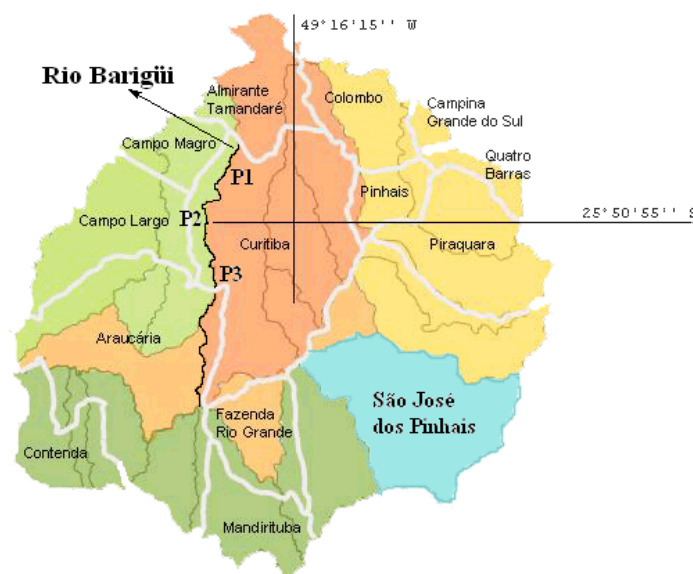
A análise de cada fração permite a avaliação não só da quantidade de metais presentes no meio, mas também sua disponibilidade. Alterações em fatores abióticos como: pH, oxigênio dissolvido, salinidade, potencial redox, força iônica; agentes complexantes; ou biótica, como decomposição por bactérias, podem fazer com que algumas ligações entre o metal e o sedimento sejam rompidas, disponibilizando este metal para a coluna d'água (LEMES *et al.*, 2003). Nestes ambientes, eles são envolvidos em um número de processos químicos, biológicos e físicos que determinam suas concentrações na coluna de água, nos sólidos suspensos e nos sedimentos (SIGG, 1994; AZEVEDO, 2005; SILVA *et al.*, 2006). A proporção destas formas varia, dependendo do metal, das características físicas e químicas da água, como pH, agentes complexantes orgânicos ou inorgânicos (ROCHA *et al.*, 2004), onde as alterações podem provocar variações da sua toxicidade (WHO, 1998).

Como consequência da grande atividade antropogênica, existe a possibilidade da região da bacia do Rio Barigüi apresentar contaminação por águas residuárias domésticas e industriais, alterando as características naturais do ambiente em termos de fósforo, nitrogênio, carbono orgânico, metais pesados e outros. A emissão de metais pode ser por fontes naturais (intemperismo de rochas) ou antropogênicas através do ar, solo e água, lançando significativa quantidade de metais (Co, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) para o meio ambiente (WHO, 1992).

O presente estudo tem por objetivo avaliar a dinâmica espacial e temporal (sazonal) das características limnológicas e da concentração de metais dissolvidos (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) do Rio Barigüi bem como quanto ao seu grau de contaminação.

## ÁREA DE ESTUDO

A bacia do rio Barigüi é uma das principais bacias hidrográficas da Região Metropolitana de Curitiba (Figura 1). Sua principal peculiaridade é a de concentrar os efeitos dos rápidos e, ao mesmo tempo, impactantes processos de ocupação do solo. Este rio se estende por vários bairros da cidade de Curitiba e Região Metropolitana, sendo o maior deles, o CIC – Cidade Industrial de Curitiba, que corresponde ao distrito industrial da cidade. Logo, além das atividades de serviço e comércio desenvolvidas nas áreas habitacionais pelas quais passa o rio, há também uma intensa atividade industrial influenciando toda a bacia do rio Barigüi. Alguns dos principais gêneros da atividade industrial são: produtos minerais não metálicos, metalúrgica, mecânica, material elétrico e de comunicações, material de transporte, química, papel e papelão, têxtil, editorial e gráfica (VILLA, 2005).



**Figura 1. Localização dos pontos (P1, P2 e P3) amostrados no Rio Barigüi.**

As coletas foram realizadas trimestralmente, no período de setembro de 2005 a junho de 2007, em três pontos do Rio Barigüi, sendo o ponto P1, localizado logo após o lago do Parque Barigüi; ponto P2, localizado na região do bairro Fazendinha (ambos em Curitiba); ponto P3, localizado na divisa entre os Municípios de Curitiba e Araucária. Os dois primeiros pontos do rio estão à montante, da Cidade Industrial de Curitiba, recebendo prioritariamente a influência de despejos domésticos irregulares. O terceiro ponto, localizado a jusante, recebe provavelmente certa carga de poluição de origem industrial. Estas localidades foram escolhidas com a finalidade de buscar a melhor visualização da influência antrópica a que a bacia do rio Barigüi está sujeita.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A água foi coletada com garrafas de Van Dorn, de polipropileno, com capacidade de 5 litros. Para a análise de metais, três sub-amostras de 500 mL de água não filtrada (concentração total dos metais) e três de água filtrada (íons metálicos dissolvidos) foram acidificadas com  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pH} < 2,0$ ), estocadas em frascos de polietileno e conservadas a 4°C. As sub-amostras e o branco foram aquecidas (60°C) até a redução do volume (5 mL), transferidos para balões volumétricos de 50 mL e completados com água deionizada. Estas amostras foram armazenadas em frascos de polietileno e mantidas a 4°C até as análises dos metais Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

Os sedimentos límnicos foram coletados na profundidade de 20 cm, com uma draga de Petersen modificada, homogeneizados e transferidos para os sacos de amostragem Whirl Pack. Os sacos foram vedados, resfriados e transportados para o laboratório da UTFPR e depois estocados a -20 °C. A determinação de metais totais foi realizada nas amostras de sedimentos e solos ( $0,5 \pm 0,0001$  g) em cadinho de teflon com tampa. A digestão foi realizada com mistura de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  e HF na proporção de 5:1:10 respectivamente. As sub-amostras liofilizadas de sedimentos foram submetidas também à extração sequencial, aplicando o método de Tessier *et al* (1979) com pequenas modificações, determinando-se a quantidade dos metais Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn e do fósforo em cada fração. As determinações dos íons correspondentes foram realizadas em espectrômetro de absorção atômica AVANTA - GBC.

## RESULTADOS

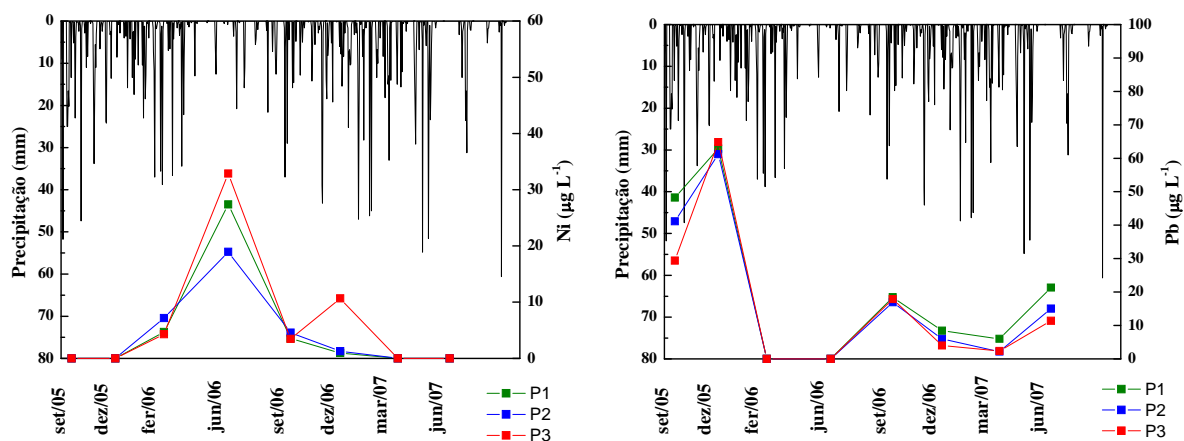
### METAIS DISSOLVIDOS

Na Tabela 1, constam os valores médios, considerando todas as coletas e pontos, da concentração dissolvida e total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) dos metais (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn). A grande variação nos valores do desvio padrão foi proveniente do efeito da sazonalidade observada no sistema (Figura 2), onde ocorre aumento da concentração de Ni nos períodos de menor quantidade de chuva e, para o Pb foi observado o inverso. Pelos

valores máximos obtidos e comparando-se com a Resolução CONAMA 357, classe II, observa-se que a concentração do chumbo apresentou-se 10 vezes acima do limite estabelecido. Tanto o cobre como o zinco apresentaram-se um pouco acima do limite. Isto indica que despejos, seja domésticos ou industriais estão afetando a qualidade da água, tornando-se uma preocupação na região.

**Tabela 1. Valor médio (N = 24) e desvio padrão, considerando todas as coletas de cada ponto, da concentração de metais dissolvidos e total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) na água do Rio Barigüi, Região Metropolitana de Curitiba.**

Metal	Forma	P1		P2		P3	
Al	Dissolvido	148 $\pm$	49	129 $\pm$	48	134 $\pm$	55
	Total	1109 $\pm$	791	762 $\pm$	673	551 $\pm$	477
Cr	Dissolvido	8,2 $\pm$	8,1	7,1 $\pm$	12,3	9,6 $\pm$	8,5
	Total	12,4 $\pm$	12,7	9,7 $\pm$	7,3	13,3 $\pm$	12,2
Cu	Dissolvido	4,3 $\pm$	3,0	3,2 $\pm$	1,8	4,5 $\pm$	2,7
	Total	7,1 $\pm$	6,1	12,6 $\pm$	15,5	7,5 $\pm$	6,3
Fe	Dissolvido	240 $\pm$	195	262 $\pm$	277	263 $\pm$	236
	Total	3378 $\pm$	3519	3007 $\pm$	3699	3234 $\pm$	3866
Mn	Dissolvido	21,7 $\pm$	15,6	33,5 $\pm$	22,9	25,5 $\pm$	23,7
	Total	62,0 $\pm$	42,1	50,9 $\pm$	45,3	48,9 $\pm$	46,9
Ni	Dissolvido	4,6 $\pm$	9,2	4,0 $\pm$	6,5	6,4 $\pm$	10,8
	Total	11,7 $\pm$	14,2	8,7 $\pm$	9,3	8,7 $\pm$	15,5
Pb	Dissolvido	23,6 $\pm$	23,4	20,3 $\pm$	21,4	18,6 $\pm$	24,0
	Total	39,1 $\pm$	34,9	28,8 $\pm$	28,7	30,8 $\pm$	25,3
Zn	Dissolvido	27,7 $\pm$	21,1	32,7 $\pm$	30,3	74,1 $\pm$	55,5
	Total	33,0 $\pm$	21,7	35,5 $\pm$	43,1	107,9 $\pm$	85,4



**Figura 2. Variação da precipitação e da concentração de níquel e chumbo nos três pontos coletados no Rio Barigüi ao longo do período amostrado (set/05 a jun/07).**

O mesmo efeito observado para o níquel foi observado para o cromo e zinco (até a 4 coleta), indicando assim que ambos metais podem ser de fontes pontuais, ocorrendo sua concentração nos períodos de secas (Figura 3).

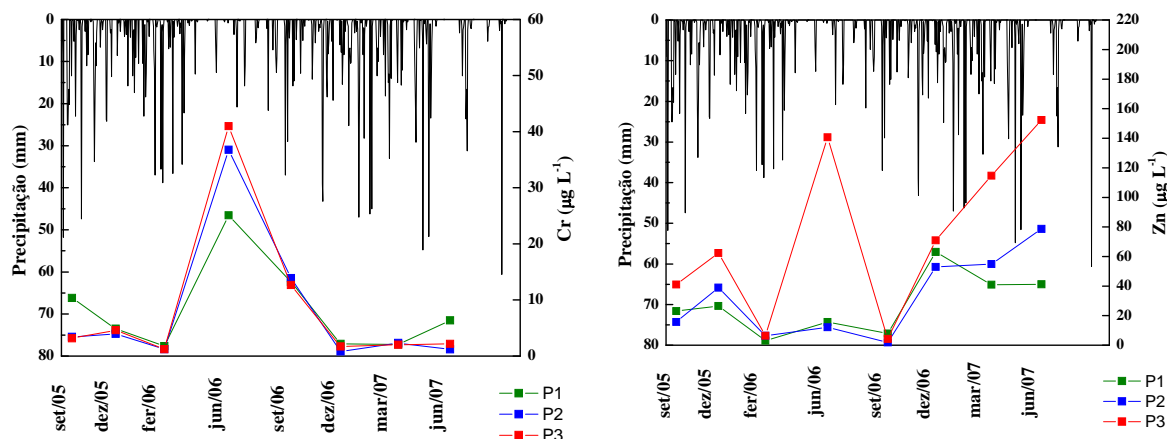


Figura 3. Variação da precipitação e da concentração de cromo e zinco nos três pontos coletados no Rio Barigüi ao longo do período amostrado (set/05 a jun/07).

### METAIS NOS SEDIMENTOS

Na Figura 4 constam os valores médios, considerando todas as coletas, da concentração do metal existente em cada fração, extraído segundo o método de Tessier (1979).

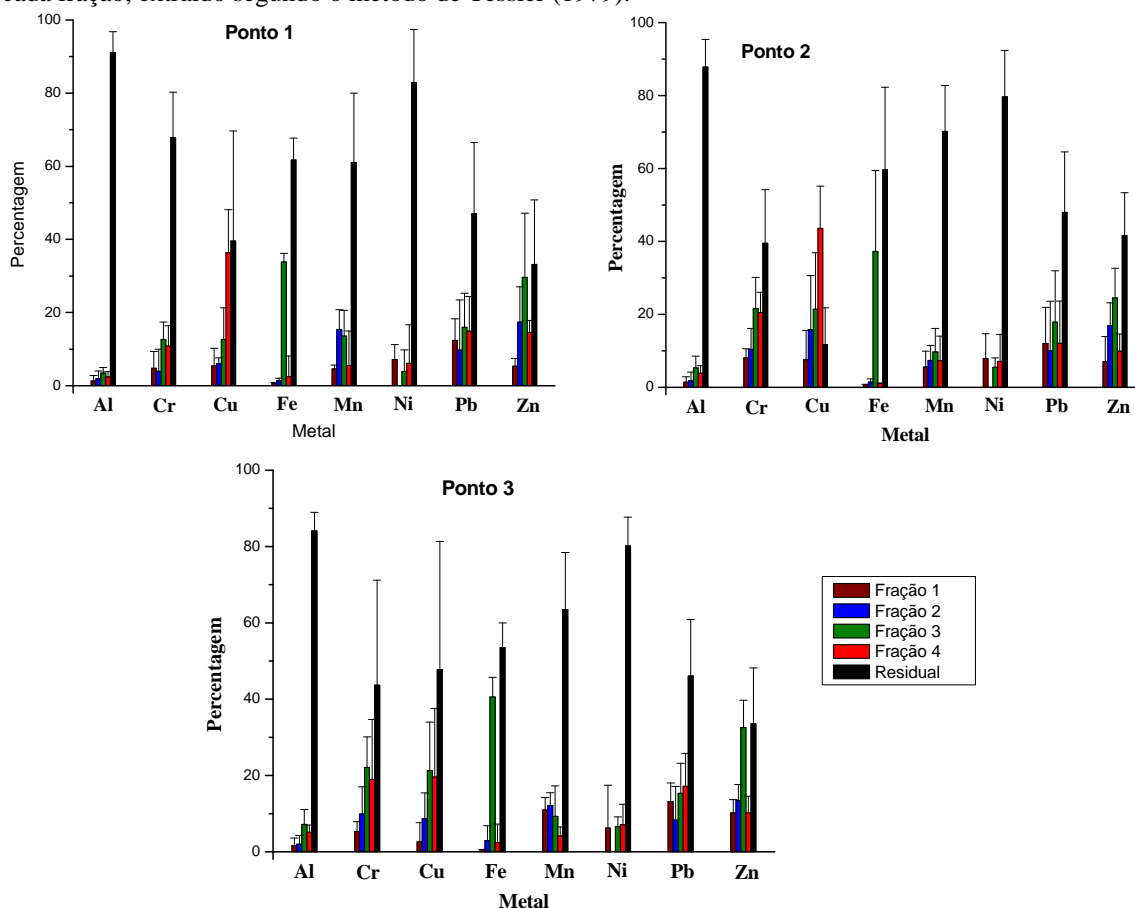


Figura 4. Variação da concentração do metal, em cada ponto amostrado (ponto 1, 2 e 3), obtida em cada fração, segundo o método de extração sequencial de Tessier (1979).

Observa-se que para o Al, Cr, Mn, Ni e Pb predomina o metal na forma residual (não biodisponível) no ponto 1, que é ponto logo após a lagoa do Parque Barigüi. Já no ponto 3 (Cidade Industrial de Curitiba) o cromo diminui sua proporção na fração residual, indicando assim uma influência deste metal ao longo do rio.



Os valores médios das concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) dos metais Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, em cada fração, extraída do sedimento, constam na Tabela 2, sendo respectivamente: F1 trocáveis; F2 ligados a carbonatos; F3 ligados à fração reduzível (óxidos de ferro e manganês); F4 ligados à fração oxidável (matéria orgânica e sulfetos).

**Tabela 2. Valores médios da concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) dos metais extraídos do sedimento: fração trocável (F1), fração dos metais ligados aos carbonatos (F2), fração ligada aos óxidos (F3) e fração ligada a matéria orgânica (F4).**

		F1		F2		F3		F4	
Al	P1	51,9	± 19,7	97,4	± 20,3	730,7	± 177,1	812,2	± 111,1
	P2	37,1	± 27,3	68,0	± 24,6	628,8	± 98,5	565,1	± 95,0
	P3	43,1	± 15,4	90,8	± 90,1	668,1	± 173,0	473,5	± 126,3
Cr	P1	2,3	± 2,2	1,7	± 1,9	4,8	± 0,6	5,3	± 2,2
	P2	1,3	± 2,6	2,4	± 1,7	4,1	± 2,0	5,2	± 2,9
	P3	1,9	± 1,2	2,3	± 2,8	5,1	± 1,8	5,2	± 0,9
Cu	P1	1,0	± 0,6	2,5	± 0,8	3,8	± 0,5	5,1	± 1,5
	P2	0,7	± 0,5	2,1	± 0,5	3,2	± 1,0	5,5	± 2,1
	P3	0,5	± 0,9	1,4	± 0,4	3,0	± 1,3	3,6	± 1,3
Fe	P1	19,3	± 28,1	159,1	± 27,1	1518,9	± 101,1	89,1	± 131,6
	P2	18,2	± 21,5	113,3	± 24,0	1550,9	± 345,4	32,9	± 12,4
	P3	16,9	± 5,3	203,9	± 221,4	1789,8	± 198,9	71,6	± 119,0
Mn	P1	22,2	± 5,2	50,2	± 5,0	50,5	± 22,0	13,3	± 11,3
	P2	15,0	± 2,5	13,2	± 1,3	26,4	± 41,2	6,3	± 2,0
	P3	26,4	± 2,6	32,7	± 6,8	121,4	± 42,2	6,2	± 0,8
Ni	P1	2,4	± 1,6	1,6	± 1,3	3,9	± 1,4	2,9	± 0,7
	P2	2,5	± 1,6	2,0	± 1,2	2,7	± 1,5	2,5	± 1,4
	P3	2,5	± 1,0	1,5	± 0,5	2,5	± 0,9	2,7	± 1,0
Pb	P1	7,5	± 2,1	8,0	± 6,6	13,5	± 6,3	10,8	± 5,3
	P2	7,0	± 5,0	8,3	± 5,5	11,8	± 5,1	7,3	± 6,2
	P3	7,3	± 2,8	6,4	± 5,1	9,6	± 2,9	9,9	± 2,6
Zn	P1	5,3	± 3,1	12,3	± 4,6	24,8	± 4,7	15,1	± 3,4
	P2	6,8	± 3,7	16,0	± 2,3	26,2	± 2,7	10,5	± 1,9
	P3	12,5	± 10,5	15,0	± 3,4	31,1	± 1,7	11,3	± 2,8

Pela Tabela 2, desconsiderando a fração residual, alguns metais apresentam até 40% nas formas mais biodisponíveis, que são as frações trocáveis e ligadas a carbonatos. Este fato torna-se importante, pois estes metais, de acordo com a alteração no ambiente aquático, como variação da salinidade ou do pH, pode torná-los biodisponíveis.

## CONCLUSÕES

As altas concentrações de metais encontrados na água, até dez vezes acima dos limites da legislação para o Pb, indicam a contaminação do ambiente por ação antropogênica. Não há, no entanto, como prever qual atividade específica está gerando essa contaminação. Como possíveis fontes poluidoras, pode-se considerar, os despejos irregulares de esgoto, entretanto, há ainda a possibilidade da influência de fontes difusas de poluição, como deposição seca ou por precipitação, e águas de drenagem urbana, que lavam ruas, rodovias e construções e terminam por arrastar metais para os corpos d'água superficiais.

De acordo com a proporção de metais existentes nas frações trocáveis e ligados aos carbonatos em termos dos metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, existente um risco que estes metais possam ser biodisponíveis e fazer parte da



cadeia alimentar deste ecossistema. Este acúmulo de metais pode estar relacionado com o despejo clandestino de águas residuárias domésticas e industriais, como também o arraste pelas chuvas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Azevedo, J. C. R. Estudo Biogeoquímico da Lagoa dos Patos-MS, pertencente a planície de inundação do alto Rio Paraná. Tese doutorado - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.
2. Cairns, JR., J.; Pratt, J. R. A., **1993**. history of biological monitoring using benthic macroinvertebrates. Chapman & Hall, 10-27.
3. Lemes, M. J. L.; Figueiredo Filho, P. M.; Pires, M. A. F., **2003**. Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. *Quím. Nova*, 26 (1), 13-20.
4. Gatti, L. V.; Mozeto, A. A.; Artaxo, P. Trace elements in lake sediments measured by the PIXE technique. *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res.*, 1999, B 150, pp. 298-305.
5. Luoma, S. N. Bioavailability of trace metals to aquatic organism – a review. *Sci. Total Environ.*, 1983, n 28, pp. 1-22.
6. MacDonald, D. D.; Ingersoll, C. G., **2002**. Guidance manual to support the assessment of contaminated sediments in freshwater ecosystems-volume i: An Ecosystem-Based Framework for Assessing and Managing Contaminated Sediments. *United States Environmental Protection Agency, Chicago, Illinois, EPA-905-B02-001-B*, 1-136.
7. Mehner, T.; Benndorf, J., 1995. Eutrophication - a summary of observed effects and possible solutions. *J. Water SRT - Aqua.*, v.44, pp.35-44.
8. Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Cardoso, A. A. Introdução a química ambiental, in *Matéria Orgânica: substâncias húmicas*. Editora Atmed, São Paulo-SP, 2005, pp. 125-146.
9. Sigg, L. Regulation of trace elements in lakes: the role of sedimentation. In: *Chemical and biological regulation of aquatic systems*. Edited by Buffle, J. and De Vitre, R. R., CRC Press, USA, 1994.
10. Silva, L. W.; Matos R. H. R.; Kristosch G. C.; Machado W., 2006. Variabilidade Espacial e Sazonal da Concentração de Elementos-traço em Sedimentos do Sistema Estuário de Santos-Cubatão SP. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 2, 256-263, 2006
11. Silveira, M. P., **2004**. Aplicação do biomonitoramento para avaliação da qualidade da água em rios. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 68.
12. Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51 (7), 844-850.
13. Villa, A. T., 2005. Avaliação Ambiental de Qualidade da Água do Lago do Parque Barigüi: Potencial de Poluição Orgânica. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná.
14. WHO – World Health Organization. Cadmium. *Geneva, Environmental Health Criteria*, 1992, pp. 134.
15. WHO – World Health Organization. Copper. *Geneva, Environmental Health Criteria*, 1998, pp. 200.