

## ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO CROMO NO SEDIMENTO DA LAGUNA DOS PATOS – SACO DO LARANJAL – PELOTAS/RS

**PIRES, Natanael R. Xavier<sup>1</sup>; SILVA, Juline Fernandes da<sup>1</sup>; HOLZ, Fabiana Priebe<sup>1</sup>; SANCHES FILHO, Pedro José<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense – IFSul campus Pelotas – Curso Superior de Tecnologia em Gestão Ambiental. natanael.pires@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense – IFSul campus Pelotas – Departamento de Química. pjsans@ibest.com.br

### 1 INTRODUÇÃO

Ao sul da Laguna dos Patos, situa-se a região conhecida como “Saco do Laranjal”, próximo da cidade de Pelotas, um estuário que tem uma relevante importância econômica, turística e ambiental. A região é dividida nas praias do Pontal da Barra, do Laranjal, do Barro Duro, do Totó e da Colônia Z-3.

Dentro do cenário urbano, a contaminação das águas ocorre pelo lançamento de efluentes e o manejo e destino final de resíduos. Por vezes, a Laguna dos Patos é a receptora de todo e qualquer insumo procedente dessas descargas, sendo a contaminação por metais uma das consequências sofridas (RAMB, 2003).

Os metais pesados representam problemas para o meio ambiente marinho e estuarino, já que apresentam ao mesmo tempo toxicidade, persistência e bioacumulação na cadeia alimentar, (LACERDA & MARINS, 2006).

Quando a poluição por metais atinge as águas, todo o ecossistema daquele local será contaminado, pois, através da água, os metais poderão ser absorvidos pelas plantas e algas que são a base de quase todas as cadeias tróficas, (ALVES, 2002). Além disso, os sedimentos apresentam capacidade de acumular metais, como também de liberar metais para um sistema aquático. Assim, por causa de sua capacidade de reter metais, os sedimentos podem refletir a qualidade da água e registrar os efeitos de emissões antrópicas (OLIVEIRA et al., 2006).

A disponibilidade e toxicidade de metais dependem de suas formas químicas, ao invés de sua forma total encontrada no ambiente (SUNDARAY et al., 2011). Dessa forma, a toxicidade desses contaminantes não deve ser analisada apenas pela concentração total, pois a biodisponibilidade e os efeitos ecotoxicológicos dependem da forma química em que os metais se encontram (ALVES, 2002). Assim, a especiação química assume uma grande importância ambiental.

Especiação química, segundo Ure (1991) é definida por um processo ativo de identificação e quantificação das diferentes formas ou fases de espécies definidas na qual um elemento ocorre em um material, ou a descrição das quantidades e tipos de espécies, formas ou fases presentes no material.

Os métodos de extração sequencial tentam imitar mudanças nas condições ambientais como acidificação, redução e oxidação. Em tais métodos, as frações são extraídas das amostras com soluções de polaridade crescente, sendo as primeiras frações obtidas consideradas as mais biodisponíveis, (BACON & DAVIDSON, 2008).

Assim, o objetivo do presente trabalho é determinar as diferentes formas em que o cromo pode estar associado ao sedimento do Saco do Laranjal, aplicando o método da extração sequencial proposto por Tessier et al., (1979), com modificações. Dessa forma, estimar o grau da contaminação deste compartimento ambiental através da concentração total encontrada, bem como da distribuição entre as fases consideradas lábeis e inertes dos sedimentos.

## 2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Selecionaram-se seis pontos de amostragem ao longo do Saco do Laranjal. Foi feita uma amostragem simples no mês de abril de 2010. O Ponto 1 (P1), na Barra do canal São Gonçalo, o Ponto 2 (P2) no Balneário Valverde, o Ponto 3 (P3) no Balneário S<sup>to</sup> Antônio, o Ponto 4 (P4) na Praia do Barro Duro, o Ponto 5 (P5) no Eco-camping e o Ponto 6 (P6) na Colônia Z-3. A escolha dos locais se deu ao fato de serem representativos com relação aos possíveis contaminantes do Saco do Laranjal. Os pontos foram registrados com um GPS modelo GARMIN Etrex Vista<sup>®</sup> H.

Com o auxílio de uma draga de aço inoxidável do tipo “Van Veen” fez-se a coleta do sedimento superficial. Foi retirado o material da parte central da draga, que após armazenou-se em pote de polietileno, previamente descontaminado. Em seguida da coleta, as amostras foram transportadas para o laboratório e armazenadas sob temperatura de refrigeração a  $\pm 4^{\circ}\text{C}$ .

As amostras foram secas em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  por 48 horas, a fim de evitar arraste dos metais pelo vapor de água. Em seguida, foram maceradas em almofariz e peneiradas. A fração  $<63\ \mu\text{m}$  foi utilizada para o tratamento químico de extração.

Para a extração sequencial utilizou-se o método de TESSIER et al. (1979). Pesou-se 2,0 g de cada sedimento seco em triplicata em tubos de 50 mL e iniciou-se o processo de extração conforme a Fig. 1. A agitação foi realizada em agitador de tubos Vortex Quimis<sup>®</sup> e a centrifugação em centrífuga CT-4000 Cientec a 3.500 rpm por 20 minutos. Durante as etapas de aquecimento, controlou-se a temperatura utilizando-se banho-maria. Os extratos obtidos de cada fração foram filtrados e avolumados a 25 mL com água de Mili-Q.

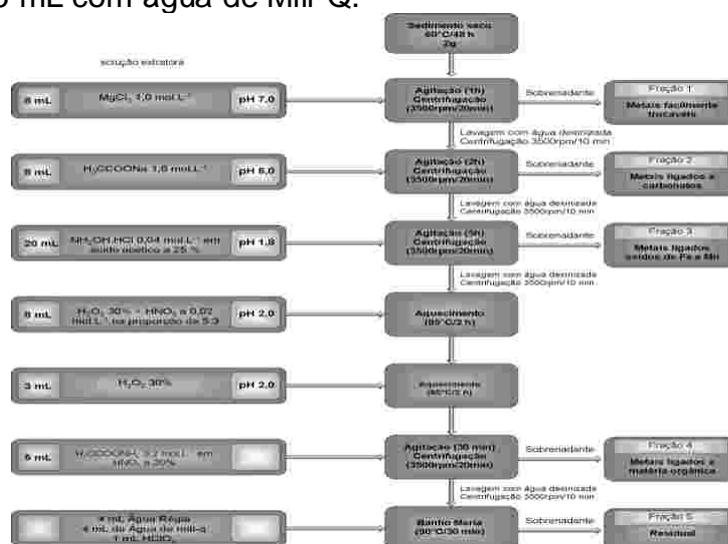


Figura 1. Esquema de extração sequencial segundo Tessier et. al.

Para a determinação da fração 5, houve uma mudança no método de TESSIER et al. (1979), substituindo a extração pelo método de HORTELLANI et. al. (2008), onde o extrato resultante da fração 4 foi submetido a outro tratamento: adicionou-se 4 mL de água régia (3:1 HCl:HNO<sub>3</sub>), 4 mL de água Mili-Q e 1 mL de HClO<sub>4</sub>, aqueceu-se por 30 minutos a  $90^{\circ}\text{C}$  em banho-maria. A solução resultante foi filtrada e avolumada a 25 mL com água de Mili-Q. Para todas as extrações foram realizadas análises de brancos.

Os materiais utilizados no tratamento e armazenamento das amostras passaram por um processo de descontaminação, em uma solução de HNO<sub>3</sub> a 10% (v/v), por 24hs e, em seguida, secos em estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  (TEÓDULO et al., 2004).

Foram preparados padrões, para cada extração, por diluição a partir de soluções padrões marca Titrisol<sup>®</sup> Merck (1000 mgL<sup>-1</sup>). Os padrões foram submetidos ao mesmo tratamento das amostras para as possíveis perdas serem as mesmas.

As amostras foram submetidas a análises por espectrometria de absorção atômica em chama em um espectrômetro Perkin Elmer AAnalyst 200.

Através de dez leituras do branco, o limite de detecção (LOD) foi calculado usando a soma da média do sinal do branco mais três vezes o seu desvio padrão, enquanto que o limite de quantificação (LOQ) foi calculado pela soma da média do sinal do branco mais dez vezes seu desvio padrão, (IUPAC, 1997).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores determinados para o cromo nas cinco frações estão apresentados na Tab. 1.

**Tabela 1.** Concentrações de metais em mgKg<sup>-1</sup> e respectivos RSD(%), ISQG- Índice de qualidade do sedimento e PEL – Valor acima do qual efeito adverso é esperado em mg.Kg<sup>-1</sup> (CCME EPC- 98E, 1999), BG – Background L. Patos em mg.Kg<sup>-1</sup> (Niencheski *et al.*, 2002), LOD- limite de detecção e LOQ - limite de quantificação em mg.Kg<sup>-1</sup>.

Cr (mg.Kg <sup>-1</sup> )	F1	F2	F3	F4	F5	Soma das Frações
P1	1,2 ± 2,3	0,7 ± 0,7	<LOD	4,0 ± 1,6	1,1 ± 5,3	7,0
P2	2,1 ± 1,7	0,8 ± 5,9	<LOD	<LOD	<LOD	2,9
P3	0,6 ± 8,3	1,0 ± 2,8	0,6 ± 4,1	2,8 ± 3,8	4,7 ± 3,7	9,7
P4	2,5 ± 5,5	0,9 ± 2,0	<LOD	<LOD	<LOD	3,4
P5	2,4 ± 1,8	1,1 ± 1,6	<LOD	<LOD	<LOD	3,5
P6	2,8 ± 4,5	1,1 ± 2,5	<LOD	<LOD	<LOD	3,9
LOD	0,1	0,4	0,01	0,01	0,01	
LOQ	0,3	0,5	0,03	0,05	0,03	
	<b>BG 18,5</b>		<b>ISQG 52,3</b>		<b>PEL 160,0</b>	

Os resultados da especiação de cada fração estão relacionados com as distintas formas que o metal pode estar associado ao sedimento. As primeiras quatro frações que o metal está aderido representam a fase biodisponível, a quinta fração representa a fase residual.

O cromo nos pontos P2, P4, P5 e P6 apresentou o mesmo comportamento: baixas concentrações aderidas às frações 1 e 2, não sendo detectado nas frações 3, 4 e 5. Nos pontos P1 e P3 o metal apresentou maiores concentrações, no P1, só não foi detectado na F3, estando mais associado à F4, já no P3 o elemento ficou distribuído em todas as frações estando mais aderido a F5.

Da soma das frações, o cromo apareceu abaixo do *background* do estuário da Laguna dos Patos definido por NIENCHESKI *et al.*(2002). Os teores do metal encontram-se abaixo dos índices do Guia de Qualidade dos Sedimentos Estuarinos do Canadá (CCME EPC-98E,1999). O P3, seguido do P1, apresentaram as mais altas concentrações do metal, 9,7 e 7,0 mgKg<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 4 CONCLUSÃO

Através da especiação conseguiu-se diferenciar a forma em que o cromo está associado ao sedimento do Saco do Laranjal. Verificou-se que o cromo encontra-se mais aderido a sua forma biodisponível.

Os pontos P1 e P3 apresentaram maiores concentrações do metal, isso foi relacionado com as suas localizações, pois o P3 situado ao centro do Saco do

Laranjal, é um local favorável à deposição de contaminantes em razão dos efeitos de circulação das águas da laguna. Quanto ao P1, isso se deve ao fato de que o ponto está situado na foz do Canal São Gonçalo, o mesmo deságua na Laguna dos Patos, podendo, por vezes, trazer possíveis contaminantes.

## 5 REFERÊNCIAS

- ALVES, C. M. R. F.. **Especiação de Metais Pesados em Sedimento: Aplicação à Bacia Hidrográfica do Rio Ave**. 2002. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2002.
- BACON, J.R.; DAVIDSON, C.M. 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? **Analyst**, 133: 25-46.
- CCME EPC- 98E, **Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection aquatic life**, 1999.
- HORTELLANI, M. A., SARKIS, J. E. S., ABESSA, D. M. S., SOUSA, E. C. M., 2008, Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos – São Vicente. **Química Nova**, 31(1): 10-19.
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry, 1997, Chemistry Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition.
- LACERDA, L. D.; MARINS, R. V., 2006, Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, 20(1): 123-135.
- NIENCHESKI, L. F. H., BARAJ, B., FRANÇA, R. G., MIRLEAN, N., 2002, Lithium as a normaliser for assessment of anthropogenic metal contamination of sediments of the southern area of the Patos Lagoon. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, 5(4): 473-483.
- OLIVEIRA, J.D.; FAVA, F.H.; VALENTE, J.P.S.; FLORENTINO, A.O.; PADILHA, P.M.. 2006, Estudo da biodisponibilidade de Pb, Cu, Cr, Zn, Mn e Ni em amostras de sedimento do Ribeirão Lavapés, Botucatu-SP. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química(SBQ).
- RAMB - Relatório de qualidade ambiental da cidade de pelotas de 2003.
- SUGUIO, K., 1973, Introdução à sedimentologia, São Paulo, 317p.
- SUNDARAY, S. K., NAYAK, B. B., LIN, S., BHATTA, D., 2011, Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments - A case study Mahanadi basin, India. **Journal of Hazardous Materials**, 186: 1837-1846.
- TEÓDULO, M. J. S., LIMA, E. S., NEUMANN, V. H. M. L., LEITE, P. R. B., SANTOS, M. L. F. S., 2003, Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e sedimentos de um estuário tropical sob a influência de um complexo industrial portuário, Pernambuco Brasil. **Estudos Geológicos**. 13: 23-34.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, 51: 844-850. 1979
- URE, A.M. 1991. Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions. **Mikrochimica Acta**, II: 49-57.