

# DETERMINAÇÃO DE NÍVEIS DE COBRE EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DE CANAL DE DRENAGEM PLUVIAL-PELOTAS -RS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

*Data de aceite: 01/08/2024*

### **Michele Espinosa da Cunha**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense -Pelotas/RS.  
Grupo de Pesquisa em Contaminantes Ambientais –GPCA-IFSUL- Campus Pelotas

### **Ana Paula Stefanelo e Silva**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense -Pelotas/RS.  
Grupo de Pesquisa em Contaminantes Ambientais –GPCA-IFSUL- Campus Pelotas

### **Lucas Patrick Zillmer Santos**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense -Pelotas/RS.  
Grupo de Pesquisa em Contaminantes Ambientais –GPCA-IFSUL- Campus Pelotas

### **Pedro José Sanches Filho**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense -Pelotas/RS.  
Grupo de Pesquisa em Contaminantes Ambientais –GPCA-IFSUL- Campus Pelotas

## **INTRODUÇÃO**

A Estrada do Engenho é uma via que atravessa zonas residenciais e não urbanizadas na cidade de Pelotas/RS, próxima ao canal São Gonçalo. Sua requalificação foi planejada para tornar a via uma nova opção para o turismo, para possibilitar a preservação da área de proteção ambiental e, futuramente, como alternativa para acesso ao bairro Laranjal. Tal zona tem sido alvo da disposição irregular de resíduos sólidos urbanos principalmente eletroeletrônicos fontes em potencial para liberação de vários metais tóxicos entre eles o cobre. Este, mesmo estando naturalmente presente no meio ambiente e exercendo função vital em muitos organismos, em quantidades elevadas, leva a efeitos acumulativos e tóxicos (VAGHETTI et al. 2009). As principais fontes antropogênicas deste metal no meio ambiente advêm da mineração, resíduos urbanos, lançamento esgoto doméstico, queima de carvão para geração de energia, de produtos

**PALAVRAS CHAVE:** Metal tóxico, contaminação ambiental, Sedimento, resíduos eletroeletrônicos.

antiaderentes presentes em pinturas, produtos utilizados da agricultura entre outras (AZEVEDO et al., 2003).

Assim, a análise quantitativa deste metal no meio ambiente torna-se uma necessidade para a detecção e controle do mesmo, buscando a prevenção e remediação da contaminação por cobre em zonas urbanas e seus corpos hídricos, para proteção dos ecossistemas envolvidos bem como os habitantes de tais regiões.

Paralelo a estrada do engenho encontra-se um canal de drenagem pluvial que recebe águas do bairro Areal, levando estas diretamente ao canal São Gonçalo. Este canal intercomunica a Lagoa Mirim e a Lagoa dos Patos (laguna), se desenvolvendo normalmente no sentido SO-NE, com uma extensão de aproximadamente 70 km (CALLIARI, et al, 2009). Esse fluxo, no entanto, pode se inverter o que geralmente ocorre em períodos de estiagem, quando esta for maior na bacia da Lagoa Mirim, ocorrendo penetração de água salgada da Laguna dos Patos, ou devido às ações dos ventos (HARTMANN, 1990; VALADÃO et al, 2016).

A ingestão de sais de cobre causa vômito, letargia, anemia hemolítica aguda, dano renal e hepático e, em alguns casos, morte. A ingestão de água contendo altas concentrações do metal pode produzir náusea, vômito, dor abdominal e diarreia. As crianças são mais sensíveis aos efeitos da exposição ao cobre. A exposição prolongada a concentrações elevadas do metal em alimentos ou água pode causar dano ao fígado de crianças. (AZEVEDO et al., 2003).

A toxicidade do cobre varia em relação a aspectos do ambiente de exposição, da sua forma química e em relação ao organismo e espécies expostas. Os mecanismos pelo qual o cobre irá agir no organismo a ele submetido dependerão inicialmente de sua absorção, o que diretamente afetará sua toxicidade. Porém acredita-se que, uma vez absorvido, o cobre induza a vários danos que podem levar à morte do organismo. Pesquisas realizadas com a exposição de diversas espécies de peixes ao cobre demonstraram que não somente sua absorção, mas a luta contra a absorção do cobre causa distúrbios nestes organismos aquáticos. Existe grande influência do meio na absorção do cobre, pois ele compete com outros metais pelos sítios ativos de ligação nas brânquias. Há também a influência das características do meio aquático nas formas químicas do cobre, o que influencia diretamente sua biodisponibilidade e, indiretamente, seus efeitos nos organismos, pois irá interferir na captação do metal do meio. Os efeitos dos fatores físico-químicos que afetam a toxicidade do cobre são muitos e a especificidade química da água de exposição irá determinar se existirá efeito na especificidade do cobre e dos resultados da forte relação da toxicidade do cobre livre (SAMPAIO, 2013).

O objetivo do presente trabalho foi determinar os níveis de cobre em amostras de sedimento do canal de drenagem pluvial paralelo a estrada do Engenho em Pelotas RS.

A coleta de amostras do sedimento foi realizada no canal de drenagem pluvial localizado ao lado da estrada do Engenho Pelotas -RS, no bairro São Gonçalo na cidade de Pelotas/RS, em 28 de abril de 2017, em onze pontos, conforme Figura 1, assim distribuídos:



Figura 1 - Locais de coleta de amostras de sedimentos.

A escolha de tais pontos teve como base as características diferentes entre si, como exposição elevada a tráfego de veículos (P1), disposição irregular de resíduos doméstico e eletroeletrônicos (P2 a P7) e zona rural vegetação mais preservada (P8 a P11).

As amostras de sedimento superficial (cerca de 0-5 cm de profundidade) foram coletadas, com o auxílio de uma draga do tipo 'Van Veen'. O material foi retirado da porção central, sem contato com as paredes da mesma.

No momento da amostragem foram medidas a Condutividade com condutivímetro portátil marca INSTRUTHERM modelo CD-830. O pH do sedimento foi medido usando a mistura sedimento/água local na proporção de 1:2 descrito por Yoon et. al (2006).

Após coleta e análises preliminares, as amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno, previamente descontaminados e conservado a 4°C. Na sequência, as

mesmas foram secas a 60 °C pelo período de 48 horas. 2 g da fração granulométrica menor que 0,075 mm foram digeridas com 4 mL de água régia (3 HCl:1 HNO<sub>3</sub>), 4 mL de água ultrapura Milli-Q e 1 mL de HClO<sub>4</sub>, HORTELLANI, et al, 2005). Este método de extração é considerado uma digestão pseudototal extraindo metais que possam vir a ser biodisponíveis não dissolvendo silicatos (U.S.EPA, 2012). Os extratos, filtrados e avolumados a 25,0 mL, foram analisados em um espectrômetro de absorção atômica (Espectrofotômetro de Absorção Atômica Avanta GBC 932 Plus), assim como padrões e brancos. As curvas de calibração variaram de 0,2 a 4 mg L<sup>-1</sup> e foram construídas a partir da diluição de soluções padrão do analito, marca Titrisol® Merck (1.000 mg L<sup>-1</sup>). O metal tóxico analisado foi o Cobre, e as condições operacionais no espectrofotômetro, para o analito foram: comprimento de onda de 324,7 nm; energia de lâmpada de 15 mA e chama de ar-acetileno.

Para controle de qualidade dos resultados, foi analisado em conjunto, o material de referência certificado, NMCR#4, para solo e sedimento (obtido da Ultra Scientific Analytical Solutions) para avaliar a exatidão através da recuperação. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram obtidos através de leituras do branco, baseados nas orientações da IUPAC (1997) que consiste na média das dez medidas do branco, calculando-se seu desvio padrão e multiplicando-se por três para o LD e por dez para o LQ dividindo-se pelo coeficiente angular da curva de calibração.

A análise granulométrica do sedimento foi realizada através de peneiramento, passando o sedimento por uma sequência de peneiras, classificando-o através do tamanho dos grãos peneirados (2mm; 1mm; 500µm; 250µm; 125µm; 63µm), conforme a escala de Wentworth. A partir da pesagem do material retido em cada uma das peneiras, foi realizado o cálculo determinando-se a porcentagem (%) granulométrica do sedimento, procedimento descrito por Suguio (1973).

A tabela 1 apresenta os valores de pH do sedimento condutividade da água, assim como as coordenadas de cada um dos pontos de amostragem

PONTO	COORDENADAS	PH SEDIMENTO	CONDUTIVIDADE $\mu\text{S}/\text{cm}25^\circ\text{C}$
1	Lat: -31° -45' -18" S Lon: -52° -18' -4" W	7,14	492,7
2	Lat: -31° -45' -21" S Lon: -52° -18' -4" W	7,03	574,5
3	Lat: -31° -45' -24" S Lon: -52° -18' -4" W	7,02	593,7
4	Lat: -31° -45' -26" S Lon: -52° -18' -4" W	7,08	584,3
5	Lat: -31° -45' -29" S Lon: -52° -18' -3" W	6,80	559,4
6	Lat: -31° -45' -32" S Lon: -52° -18' -3" W	6,82	604,6
7	Lat: -31° -45' -35" S Lon: -52° -18' -3" W	6,97	605,6
8	Lat: -31° -45' -43" S Lon: -52° -18' -3" W	6,83	620,7
9	Lat: -31° -45' -53" S Lon: -52° -18' -2" W	6,80	610,1
10	Lat: -31° -45' -4" S Lon: -52° -18' -1" W	6,70	548,0
11	Lat: -31° -46' -11" S Lon: -52° -18' -2" W	6,85	243,1

Tabela 1. Coordenadas e resultados para análises de pH e condutividade dos pontos de amostragem para determinação de cobre nos sedimentos do canal da Estrada do Engenho.

Os valores de pH encontram-se, próximos a neutralidade ou levemente ácidos, porem os dados de condutividade (Tabela 1) das águas, com valores entre 243,1 a 620,7 indicam uma alta carga de compostos transportados por este canal de águas pluviais. Em geral, níveis de água acima de 100  $\mu\text{S cm}^{-1}$  indicam ambiente afetado por escoamento superficial (BRASIL, Resolução CONAMA N°357).

Os resultados para as análises de granulometria podem ser vistos na Figura 2, que nos mostra de maneira geral que os pontos de P2 a P11 apresentam um predomínio de uma granulometria entre 0,250 a 00,63mm. Sedimentos com granulometria mais fina tendem a possuir a maior concentração de contaminantes, já que estes apresentam maior área superficial para adsorção, além de indicarem ambiente de baixa energia que favorecem deposição de material e suspensão transportado pelas águas (COTTA, 2006).

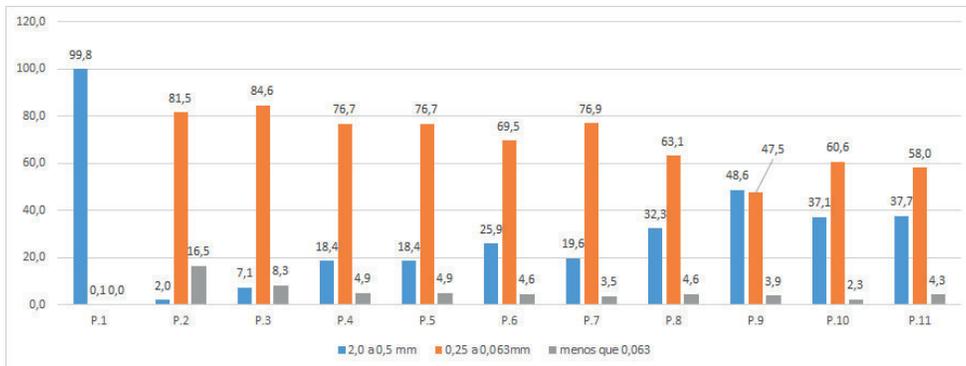


Figura 2. Distribuição granulométrica em % das frações dos pontos amostrais.

Quando avaliamos os níveis de cobre apresentados na tabela 2 observa-se que o P1 apresenta o menor valor, ponto que apresenta a fração entre 2,0 a 0,5 mm predominante, comportamento já descrito em outros trabalhos (Sanches Filho & Peil, 2015).

Pontos	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
Níveis	1,0	39,9	44,8	47,8	47,0	46,6	41,5	32,3	24,3	20,2	23,7
RSDs%	±22,5	±1,9	±2,9	±0,5	±2,8	±0,6	±3,8	±2,4	±5,3	±1,8	±2,6

Tabela 2. Níveis de cobre encontrados nos pontos de amostragem, em mg·Kg<sup>-1</sup> ± desvio padrão relativo em %.

Os níveis de cobre na porção do canal entre os pontos P2 a P7 ultrapassa o limite de 35,7 mg·Kg<sup>-1</sup> estabelecido pelo CONAMA (2012), para o metal cobre. Sendo os pontos próximos ao descarte de resíduos urbanos o que sugere a entrada deste metal no canal em estudo por lixiviação e arraste do material através do *run-off*.

Os níveis chamam atenção quando comparados a outros estudos desenvolvidos na mesma região apresentados na tabela 3, pois de forma geral apresentam-se superiores aos demais estudos.

Locais de amostragem	Níveis de Cu (mg kg <sup>-1</sup> ± RSD %)	Referência	Data da coleta
Canal do pepino	5,1 ± 17,4 - 34,0 ± 3,5	SANCHES FILHO & PEIL; 2015	Verão 2009 (dezembro)
Canal São Gonçalo	12,68 ± 1,04 - 16,96 ± 1,06	PINTO, 2014	Verão 2013
Canal São Gonçalo	10,12 ± 0,77 - 102,03 ± 2,09	PINTO, 2014	Inverno 2013
Canal São Gonçalo	5,00 ± 4,6 – 22,90 ± 4,45	VALADÃO, et. al. 2016	Inverno 2011
Canal São Gonçalo	8,40 ± 10,47 – 12,00 ± 2,75	VALADÃO, et. al. 2016	Verão 2012
Saco do Laranjal	4,10 ± 3,17 - 6,70 ± 8,66	BETEMPS & SANCHES FILHO, 2012	Inverno 2009
Saco do Laranjal	4,70 ± 2,34 - 14,90 ± 0,20	BETEMPS & SANCHES FILHO, 2012	Verão 2010
Canal prolongamento da avenida Bento Gonçalves	0,60 ± 5,00 - 38,40 ± 5,68	RANGEL & SANCHES FILHO, 2014	Outono 2012

Tabela3: Níveis de cobre encontrados em outros estudos na região de Pelotas RS- mg·Kg<sup>-1</sup> ± desvio padrão relativo em %

Os resultados das análises foram considerados exatos e precisos com recuperações (para o material de referência certificado) de 95,2% e precisão inferiores a 5,3% (a partir dos RSDs%), em acordo com Jesus, et al,(2004) e INMETRO (2016) que considera recuperações entre 90 e 107% e precisões com RSDs menores que 5,3% aceitáveis, para faixa de de 100 mg kg<sup>-1</sup> , e recuperações de 80 a 110% e precisões com RSDs menores que 7,3% para níveis de 10 mg kg<sup>-1</sup> .

O limite de quantificação foi de 0,3 mg Kg<sup>-1</sup> e de detecção 0,1 mg Kg<sup>-1</sup>, Valores em acordos com outros estudo que utilizaram o mesmo método (VALADÃO et al., 2016, BETEMPS e SANCHES 2012)

Este estudo comprovou a estreita relação dos níveis de cobre com a disposição inadequada de resíduos sólidos pela disposição irregular de resíduos doméstico e eletroeletrônicos. Tais dados são de extrema importância uma vez que esta região está sujeita a alagamentos o que favorece a migração deste metal, bem como outros contaminantes para importantes corpos hídricos da região, como o Canal São Gonçalo e a Lagoa dos Patos.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos à PROPESP –IFSUL pela estrutura e financiamento

## REFERENCIAS

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. Metais: Gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. 554p

BETEMPS, G. R.; FILHO, P. J. S.. Estudo sazonal de metais pesados no sedimento do Saco do Laranjal - Pelotas -RS. Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology, v.7, n.2, p.79-84. 2012. DOI: <http://doi.org/10.5132/jbse.2012.02.012>

BRASIL, Resolução CONAMA N°357, de 17 março de 2005, 2013. 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 Accessed August Available:<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>.

CALLIARI, L. J.. Fine grain sediment transport and deposition in the Patos Lagoon–Cassino beach sedimentar system. Continental Shelf Research, v.29, n.3, p.515-529, 2009. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.csr.2008.09.019>

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 454. 1° de novembro de 2012.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R.. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil. Química Nova, v.29, n.1, p.40-45, 2006

HARTMANN, C.; HARKOT, P. F. C.. Influência do canal São Gonçalo no aporte de sedimentos para o estuário da Laguna dos Patos - RS. Revista Brasileira de Geociências, v.20, n.2, p.329-332, 1990.

HORTELLANI, M. A.. Evaluation of mercury contamination in sediments from Santos - São Vicente Estuarine System, São Paulo State, Brazil. Journal of the Brazilian Chemical Society, v.16, n.6, p.1140-1149, 2005

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia. Qualidade e Tecnologia. Orientação sobre validação de métodos analíticos. DOQ-CGCRE-008. 2016.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Chemistry Compendium of Chemical Terminology. 2 ed.1997.

JESUS, H. C. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória - ES. Química Nova, v.27, n.3, p.378-386, 2004.

PINTO, A. M. T. P. Desenvolvimento de método de preparo de amostra para determinação de Cu e Zn em sedimentos e avaliação do grau de contaminação do Canal São Gonçalo em Pelotas-RS. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, 2014.

VAGHETTI, J. C. P. Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos UFRGS – Instituto de Química. 2009.

RANGEL, E. M.; SANCHES FILHO, P. J. Determinação de metais traço no sedimento do canal do prolongamento da Avenida Bento Gonçalves, Pelotas (RS). Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, Aquidabã, v.5, n.1, p.229-241, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.6008/SPC2179-6858.2014.001.0016>

SAMPAIO, F. G. O uso do sulfato de cobre em ecossistemas aquáticos: fatores que afetam sua toxicidade em peixes de água doce. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2013. 101 p.

SANCHES FILHO, P. J.; PEIL, A. P. Q. Determinação de metais pesados em amostras de sedimento do Canal do Pepino - Pelotas (RS). Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, Aquidabã, v.6, n.1, p.262-268, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.6008/SPC2179-6858.2015.001.0020>

SUGUIO, K. Introdução à sedimentologia. Ed. Edgar Blucher, São Paulo, SP, 1973.

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. Procedure for the derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, cooper, lead, nickel, silver and zinc). Office of Research and Development. Washington, 2005.

VALADÃO, L. S.; GARCIA, J. F. C.; SANCHES FILHO, P. J.; PINTO, A. M. T. P. Determinação de elementos traço no sedimento do canal São Gonçalo, Pelotas, Rio Grande do Sul. Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, v.7, n.1, p.210-220, 2016. DOI: <http://doi.org/10.6008/SPC2179-6858.2016.001.0018>

YOON, J.; CAO, X.; ZHOU, Q.; MA, L. Q.. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. Science of the Total Environment. v.368, p.456–464, 2006. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.01.016>