

## IV-027 – DETERMINAÇÃO DOS METAIS NAS ÁGUAS DO RIBEIRÃO CAXANGÁ, NOVA ESPERANÇA, ESTADO DO PARANÁ

**Lucila Akiko Nagashima<sup>(1)</sup>**

Docente da Universidade Estadual do Paraná/campus de Paranavaí. Mestrado e Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM).

**Alvino Ricardo de Sá**

Acadêmico do curso de Ciências da Universidade Estadual do Paraná/campus de Paranavaí. Bolsista de Iniciação Científica.

**Sueli Mendes Garcia**

Graduação em Ciências pela FAFIPA e Habilitação em Biologia pela Universidade Paranaense (UNIPAR). Técnico de laboratório da Universidade Estadual do Paraná/campus de Paranavaí.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Lázaro Vieira, 533 – Jardim Progresso – Paranavaí – PR CEP 87.701-240. Brasil. e-mail: lucilanagashima@uol.com.

### RESUMO

A partir de amostras de água do Ribeirão Caxangá localizado no município de Nova Esperança, Estado do Paraná, coletadas nos meses de fevereiro e abril de 2010, determinou-se a concentração dos metais Al, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, tendo como parâmetros a Resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). As análises foram efetuadas de acordo com os padrões estabelecidos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995). Para a detecção de metais foi utilizado o espectrofotômetro de absorção atômica com chama ar/acetileno. Observou-se que em todas as amostras analisadas os metais Cd, Cr, Ni e Pb não foram detectados, porém, os metais Al, Mn e Cu apresentaram concentrações acima dos limites estabelecidos pela Resolução já referida.

**PALAVRAS-CHAVE:** Concentração dos metais, Saúde pública, Resolução 357/2005, Espectrometria de Absorção Atômica.

### INTRODUÇÃO

A água é o elemento fundamental da vida, pois seus múltiplos usos são indispensáveis a um largo espectro de atividades humanas, em que se destacam, entre outros, o abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, a geração de energia elétrica e também, as atividades de lazer e recreação. A água representa, sobretudo, o principal constituinte de todos os organismos vivos (GRIZA *et al.*, 2008; CETESB, 2007).

A crescente expansão demográfica e industrial observada nas últimas décadas acarretou como consequência o comprometimento das águas dos rios, lagos e reservatórios. A interferência do homem quer de forma concentrada, como na geração de efluentes domésticos ou industriais, quer de forma dispersa, como na aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes no solo, contribuiu acentuadamente para a introdução de compostos tanto orgânicos como inorgânicos na água. Portanto, a qualidade da água é resultante de fenômenos naturais e da atuação do homem sobre a natureza (VON SPERLING, 1996).

Dentre os inúmeros compostos inorgânicos encontram-se os metais. São elementos que ocorrem no ambiente em concentrações muito reduzidas, de partes por milhão ou até menos e são normalmente chamados de elementos traços. Alguns destes elementos são reconhecidos como nutrientes requeridos por animais ou plantas. Destes, alguns são essenciais em reduzidas concentrações, no entanto são tóxicos sob altos níveis de concentrações. Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por não apresentarem biodegradabilidade, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade (OLIVEIRA; HORN, 2006).

Embora sejam comuns na natureza, as atividades humanas têm contribuído para o aumento do nível dos metais pesados em muitos dos ecossistemas aquáticos naturais, destacando-se as indústrias e as minerações.

As indústrias, segundo Jardim (1983) e Macedo (2002) apud Oliveira e Horn (2006), são as principais fontes poluidoras de origem antropogênica e a forma mais comum de contaminação é através da descarga de efluentes não devidamente tratados nos recursos hídricos, apesar de a eliminação de partículas na atmosfera ser, também, em muitos casos, o principal veículo poluidor.

Outras fontes de metais pesados que contribuem, porém, em menor escala, para o aumento da mobilidade dos metais pesados no ambiente aquático são os efluentes de esgotos, incineradores de lixo urbano e industrial, partículas em suspensão na atmosfera e suas precipitações e a atividade agrícola (JARDIM, 1983 apud OLIVEIRA, HORN, 2006).

Com a crescente contribuição antropogênica na liberação de metais para os corpos d'água, verifica-se um enriquecimento destes constituintes, no sistema aquático, o que gera uma preocupação uma vez que estes metais podem ser incorporados por diversos organismos (inclusive o homem) que direta ou indiretamente estão em contato com ou fazem uso dos recursos hídricos (FORSTNER; WITTMANN, 1981 apud OLIVEIRA, HORN, 2006).

No Brasil, os padrões de qualidade para os corpos de água são fixados pela Resolução nº 357/2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (BRASIL, 2005), que dispõe sobre as diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes.

O ribeirão Caxangá objeto do presente estudo, é um rio urbano, importante para irrigação das culturas e preservação da vida aquática, cuja nascente se encontra no município de Nova Esperança. Ao longo dos anos, o rio vem sofrendo inúmeras agressões com despejos de esgotos e outras atividades de origem antrópica. Em 2000, a comunidade estudantil da cidade de Nova Esperança organizou o *Dia do Rio*, com o intuito de despoluir o rio e conscientizar a população do entorno quanto à necessidade da preservação do rio para sua própria sobrevivência.

O Ribeirão tem nos seus primeiros quilômetros uma área de mata ciliar preservada, cujo principal objetivo é a atenuação do processo erosivo. A preservação das matas teve início há praticamente 30 anos e hoje constitui o Parque das Grevíleas, mas apesar disso, o ribeirão continua recebendo despejos e sendo "maltratado" nas mais diversas formas de agressão antrópica.

Assim, com a finalidade de avaliar a qualidade das águas do Ribeirão Caxangá, no perímetro urbano, trecho do rio que está exposto à elevada descarga de esgoto doméstico, este estudo teve como objetivo determinar os níveis de Al, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, cujos resultados foram comparados com os limites estabelecidos pela Resolução 357/2005 (CONAMA) para corpos de água doce de classe II.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Efetuuou-se o cadastramento dos pontos de coleta das amostras, sendo selecionados quatro pontos estratégicos: ponto 1 – nascente; ponto 2 - leito onde são lançadas as águas fluviais; ponto 3 – jusante do ponto 2; ponto 4 – local onde é lançada a rede de esgoto tratado do Município.

As amostras das águas do Ribeirão Caxangá foram coletadas nos meses de fevereiro e abril de 2010, em béqueres e transferidas para garrafas de polietileno previamente lavadas com HCl a 10% e água destilada e mantidas sob refrigeração até o momento da análise. No laboratório de Química da Universidade Estadual do Paraná/campus de Paranavaí (Estado do Paraná) foram preparadas as soluções-extrato para determinação posterior dos metais. As amostras foram pré-concentradas, por meio do aquecimento em chapa elétrica, à temperatura de 60° C, a fim de assegurar concentração metálica suficiente para a determinação, em função do limite de detecção imposto pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (EAA).

Os limites de detecção (LD) do método foram: Cr(t) (LD = 0,05mg.L<sup>-1</sup>); Ni (LD = 0,05mg.L<sup>-1</sup>); Al (LD = 0,18mg.L<sup>-1</sup>); Cd (LD = 0,009mg.L<sup>-1</sup>); Pb (LD = 0,05mg.L<sup>-1</sup>); Cu (LD = 0,025mg.L<sup>-1</sup>), Mn (LD = 0,009mg.L<sup>-1</sup>) e Zn (LD = 0,005mg.L<sup>-1</sup>). Os ensaios foram executados de acordo com as recomendações de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995), em duplicata.

As soluções-extrato foram preparadas com HNO<sub>3</sub> PA e estocadas em frascos lavados com HCl 10%. Também, um branco foi preparado e estocado nas mesmas condições. A determinação das concentrações dos metais Al, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn pela EAA foram efetuadas no laboratório de Agroquímica (Departamento de Química) da Universidade Estadual de Maringá, Estado do Paraná.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises encontram-se descritas nas Tabelas 1 e 2.

**Tabela 1. Resultados analíticos dos metais obtidos nas amostras em mg.L<sup>-1</sup> (mês de fevereiro).**

Metais	Al	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Ponto 1A	1,538	nd	nd	0,055	0,014	nd	nd	0,044
Ponto 1B	1,555	nd	nd	0,088	0,011	nd	nd	0,047
Média	1,5456	-	-	0,0715	0,0125	-	-	0,0455
σ	0,0120	-	-	0,0233	0,0021	-	-	0,0021
Ponto 2A	1,548	nd	nd	0,086	0,143	nd	nd	0,044
Ponto 2B	1,570	nd	nd	0,092	0,125	nd	nd	0,046
Média	1,559	-	-	0,089	0,134	-	-	0,045
σ	0,0155	-	-	0,0042	0,0127	-	-	0,0014
Ponto 3A	1,575	nd	nd	0,074	0,153	nd	nd	0,044
Ponto 3B	1,574	nd	nd	0,084	0,138	nd	nd	0,046
Média	1,5745	-	-	0,079	0,1455	-	-	0,045
σ	0,0007	-	-	0,007	0,0106	-	-	0,0014
Ponto 4A	1,680	nd	nd	0,090	0,099	nd	nd	0,105
Ponto 4B	1,578	nd	nd	0,098	0,080	nd	nd	0,119
Média	1,629	-	-	0,094	0,0895	-	-	0,112
σ	0,0721	-	-	0,0057	0,0134	-	-	0,0099
Vmp*	0,100	0,001	0,050	0,009	0,100	0,025	0,010	0,180

nd = não detectado

\* Vmp = valor máximo permitido segundo a Resolução 357/2005 (CONAMA).

**Tabela 2. Resultados analíticos dos metais obtidos nas amostras em mg.L<sup>-1</sup> (mês abril)**

Metais	Al	Cd	Cr-t	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Ponto 1A	1,152	nd	nd	0,075	0,022	nd	nd	0,140
Ponto 1B	0,990	nd	nd	0,096	0,017	nd	nd	0,060
Média	1,071	-	-	0,085	0,020	-	-	0,100
σ	0,1145	-	-	0,0148	0,0035	-	-	0,0566
Ponto 2A	1,100	nd	nd	0,154	0,600	nd	nd	0,093
Ponto 2B	0,980	nd	nd	0,120	0,120	nd	nd	0,170
Média	1,040	-	-	0,137	0,360	-	-	0,131
σ	0,0848	-	-	0,0240	0,3394	-	-	0,0544
Ponto 3A	1,200	nd	nd	0,340	0,640	nd	nd	0,348
Ponto 3B	1,000	nd	nd	0,470	0,470	nd	nd	0,130
Média	1,100	-	-	0,405	0,555	-	-	0,239
σ	0,1414	-	-	0,0919	0,1202	-	-	0,1541
Ponto 4A	1,230	nd	nd	0,116	0,121	nd	nd	0,440
Ponto 4B	1,130	nd	nd	0,123	0,123	nd	nd	0,094
Média	1,180	-	-	0,120	0,122	-	-	0,267
σ	0,0707	-	-	0,0049	0,0014	-	-	0,2447
Vmp*	0,100	0,001	0,050	0,009	0,100	0,025	0,010	0,180

nd = não detectado

\* Vmp = valor máximo permitido segundo a Resolução 357/2005 (CONAMA).

O alumínio foi detectado em concentrações superiores aos limites estabelecidos pela Resolução nº 357/2005 (CONAMA) em todas as amostras coletadas nos meses de fevereiro e abril (Tabelas 1 e 2). As concentrações mais elevadas foram observadas no ponto 4, do mês de fevereiro, sendo que todos os níveis de Al desse mês foram superiores aos do mês de abril, em todos os pontos.

O alumínio é abundante nas rochas e minerais, sendo considerado elemento de constituição. No entanto, nas águas naturais, não se encontra em concentrações elevadas, sendo esse fato decorrente da sua baixa

solubilidade, precipitando-se ou sendo absorvido como hidróxido ou carbonato. Assim, a presença desse metal nas águas, provavelmente, é de origem antrópica. Sengupta e Shi (1992) citam pesquisas onde se verificou a toxicidade de espécies livres e complexadas de Al em peixes e outros organismos, a capacidade que o Al tem de acumular-se em certos órgãos de animais inclusive o homem, e a possibilidade do elemento ser precursor do mal de Alzheimer.

O cobre é um dos elementos mais importantes e essenciais para plantas e animais. Entretanto, se estes seres são expostos a concentrações elevadas de Cu biodisponível, a bioacumulação pode ocorrer, com possíveis reações tóxicas. No Brasil, o CONAMA, por meio da Resolução 357/2005, estabeleceu que os limites para água doce são de 0,009 mg.L<sup>-1</sup> para as classes 1 e 2 e 0,013 mg.L<sup>-1</sup> para classe 3. Assim, ao observar as Tabelas 1 e 2 verifica-se que o cobre foi detectado em todos os pontos amostrados, ficando suas concentrações acima dos limites estabelecidos pela Resolução do CONAMA.

Os valores recomendados pelo *Clean Water Act* para proteger a vida aquática são de 5,6µg.L<sup>-1</sup> (média de 24h) para água doce e de 4,0µg.L<sup>-1</sup> para água salobra (média de 24h), não devendo exceder 23µg.L<sup>-1</sup> (HSDB, 2000).

O metal manganês foi detectado em níveis superiores aos limites estabelecidos pela Resolução nº 357/2005 (CONAMA) nos pontos 2 e 3 nos meses de fevereiro e abril e no ponto 4, que corresponde às coletas efetuadas no mês de abril. O comportamento do Mn nas águas é muito semelhante ao do ferro em diversos aspectos, pois desenvolve coloração negra na água, não se agrupa nos grupos tóxicos, mas traz diversos problemas para o abastecimento público, confere cor e sabor na água, provoca manchas escuras em roupas e utensílios sanitários. Além disso, confere à água sabor, ou seja, sensação de adstringência e coloração avermelhada, decorrente de sua precipitação (BRAGA *et al.*, 2005). A origem do Mn nas águas dos rios está relacionada à presença de ligas metálicas, baterias, tintas, vernizes e fertilizantes que foram lançados pela população ou arrastados pelas águas das chuvas e que solubilizam na forma de Mn<sup>+2</sup> (LABUNSKA *et al.*, 2000).

Pode-se observar que na coleta do mês de fevereiro, a concentração do metal zinco (Zn) foi inferior aos limites estabelecidos pela Resolução nº 357/2005 (CONAMA) em todos os pontos. Porém, no mês de abril observou um elevado nível nos pontos 3 e 4. A presença de zinco é comum nas águas superficiais naturais, em concentrações geralmente abaixo de 10 µg/L; em águas subterrâneas ocorre entre 10-40 µg/L. Na água de torneira, a concentração do metal pode ser elevada devido à dissolução do zinco das tubulações.

O zinco é um elemento essencial ao corpo humano em pequenas quantidades e a atividade da insulina e diversos compostos enzimáticos dependem da sua presença (LABUNSKA *et al.*, 2000). O zinco só se torna prejudicial à saúde quando ingerido em concentrações muito elevadas, o que é extremamente raro, e, neste caso, pode acumular-se em órgãos do organismo humano, como exemplo o fígado. Já os metais Cd, Cr, Ni e Pb não foram detectados nas amostras de água em nenhum dos pontos.

No entanto, devido à toxicidade de muitos metais pesados, há uma preocupação em removê-los aos níveis mais baixos durante os processos de tratamentos de águas residuárias. A ação tóxica de muitos metais pesados ocorre por haver afinidade com o enxofre, causando a quebra da cadeia protéica e formando ligações com o enxofre em muitas enzimas, comprometendo a ação enzimática (SILVA *et al.*, 2004). Segundo os mesmos autores, o grupo carboxila (-COOH) e amina (-NH<sub>2</sub>), presentes em proteínas, são atacados por muitos metais pesados. Cádmio, cobre, chumbo e mercúrio se ligam à membrana celular, bloqueando o transporte de celular. Os metais podem precipitar biocompostos fosforados ou participarem da catalisação dessas substâncias (SILVA *et al.*, 2004).

As águas do Ribeirão Caxangá apresentam concentrações abaixo dos limites máximos de lançamento estabelecidos pela Resolução nº 357/2005 do CONAMA, para os metais Cd, Cr e Pb, no entanto, a presença de outros metais (Al, Cu, Mn e Zn) é preocupante por ser cumulativo ao longo da cadeia alimentar. Além disso, os metais têm a propriedade de se precipitarem junto à matéria orgânica, nos sedimentos, minerais de argila e óxidos e hidróxidos de ferro e manganês e que podem ser ressolubilizados para a forma aquosa com mudanças das condições físico-químicas da água, por exemplo, mudança de pH.

Outro problema associado à presença de metais na água, é que, mesmo em reduzidas concentrações, estes podem gerar danos aos organismos aquáticos ou ao homem. Em muitos casos, tais concentrações são inferiores ao limite de detecção dos equipamentos utilizados no laboratório encarregado do monitoramento da qualidade

das águas. Metais como Mn, Cu e Zn podem produzir certos inconvenientes para o consumo doméstico de água pela alteração de cor, odor e sabor que provocam (BRAGA *et al.*, 2005).

Sabe-se que alguns “metais como o manganês, ferro, cobre e zinco são micronutrientes essenciais, enquanto outros como mercúrio, cádmio e chumbo não são requeridos mesmo em baixas quantidades pelos organismos” (LEITE, 2007). No entanto, deve-se considerar que todos os metais, incluindo os micronutrientes essenciais, são tóxicos para os organismos aquáticos e para o homem se os níveis de exposição e as concentrações forem suficientemente altos (LAWS, 1993 apud LEITE, 2007).

Assim, verifica-se, pelos dados obtidos, o acentuado processo de degradação da qualidade da água do ribeirão, com implicações a manutenção da biota e à saúde da população do entorno. Neste sentido, formas de recuperação, com maior controle das fontes pontuais e difusas, além de medidas destinadas ao isolamento do sedimento, e disponibilização de informação ao público usuário, deveriam ser implementadas, reduzindo os possíveis efeitos nocivos à saúde humana.

## CONCLUSÕES

As análises mostraram que os metais Cd, Cr, Ni e Pb não foram detectados em nenhuma das amostras. No entanto, foram observadas que as concentrações dos metais Al, Cu, Mn e Zn, principalmente do Al e Cu estão bastante alteradas em relação ao limites estabelecidos pela Resolução nº 357/2005 (CONAMA). Assim, pode-se afirmar que a presença desses metais na água provoca uma série de danos à saúde humana e problemas ambientais tendo como principal causa o desmatamento, a ocupação desordenada para a criação de animais, uso de fertilizantes para cultura de hortaliças ou construção de moradias e também despejo de esgoto sanitário.

Também, está relacionada, provavelmente, à atividade industrial realizada em sua proximidade e também à deposição clandestina de resíduos sólidos em suas margens. Estes resultados evidenciam o impacto ambiental que esse ribeirão vem sofrendo ao longo dos trechos estudados, o que é uma preocupação, uma vez que o Ribeirão Caxangá é um dos afluentes do Rio Pirapó que abastece uma grande cidade paranaense.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, Microbiologic Examination. In: **Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater**. 19th ed., Washington, 1995.
2. BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; MIERZWA, J.C.; BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
3. BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA – **Resolução 357/2005**. 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. Disponível em: <<http://www.mma.gov/conama/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2006.
4. CETESB. 2007. **Águas – rios e reservatórios**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/informacoes.asp>>. Acesso em: 5 mai. 2009.
5. GRIZA, F.T.; ORTIZ, K.S.; GEREMIAS, D.; THIESEN, F.V. Evaluation of the organophosphates pesticides contamination in superficial water of Rondinha – RS. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1631-1635, 2008.
6. HSDB – Hazardous Substance Data Bank – Cooper. In: **Medicine Environmental Series**. Englewood: Micromedex, 2000.
7. LABUNSKA, I.; STRINGER, R.; BRIGDEN, K. **Poliuição por metais e compostos orgânicos associada à unidade da Bayer em Belford Roxo, Rio de Janeiro, Brasil**. 2000. Disponível em: <[http://www.greenpeace.org.br/tóxicos/pdf/bayer\\_sumarioexec.pdf](http://www.greenpeace.org.br/tóxicos/pdf/bayer_sumarioexec.pdf)>. Acesso em: 21 fev. 2005.
8. LEITE, M.A.; DORFELD, C.B.; ESPÍNDOLA, E.L. **Análise da concentração de metais na água do reservatório de Salto Grande: diagnóstico ambiental e saúde pública**. Disponível em: <[www.bsvde.paho.org/bvsAIDIS/PuertoRico/29/buso.pdf](http://www.bsvde.paho.org/bvsAIDIS/PuertoRico/29/buso.pdf)>. Acesso em: 23 jan. 2009.
9. OLIVEIRA, M.R.; HORN, A.H. Comparação da concentração de metais pesados em água do Rio São Francisco em Três Marias, desde 1991 até hoje, relacionado à estação da CMM Três Marias. **Geonomos**. 14(1,2), p. 55-63, 2006.

10. SENGUPTA, A.K.; SHI, B. Selective aluminum recovery from clarifier. **Journal American Water Works Association**, Lancaster, v. 64, n. 10, p. 93-103, 1992.
11. SILVA, S.V.; PEREIRA, R.A.; PIVELI, R.P.; CRISCUOLO, H.J. Monitoramento das características dos esgotos como instrumento de otimização do processo de lodos ativados e suas implicações. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, São Paulo, n.2, p. 46-58, dez. 2004.
12. VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade da água e do tratamento dos esgotos**. 2. ed., Belo Horizonte: DESA – UFMG, 1996.