

# **AVALIAÇÃO DA LABILIDADE RELATIVA DE METAIS EM AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS AO LONGO DO CURSO DO RIO SOROCABA.**

Samuel da Silva Vaz (IC), André Henrique Rosa (PQ), Guilherme Silva de Oliveira (IC), Felipe Maldonado Antunes (IC), Felipe Muniz Silveira (IC), Alexandre Marco da Silva (PQ). Área: Exatas, Sub-área – Curso - Engenharia Ambiental – Departamento Engenharia Ambiental.- Campus de Sorocaba

A água encontra-se disponível sob várias formas e é uma das substâncias mais comuns existentes na natureza, cobrindo cerca de 70 por cento da superfície do planeta. É encontrada principalmente no estado líquido, constituindo um recurso natural renovável por meio do ciclo hidrológico. Todos os organismos necessitam de água para sobreviver, sendo sua disponibilidade um dos fatores mais importantes a moldar os ecossistemas. Desta forma, é fundamental que os recursos hídricos apresentem condições físicas e químicas adequadas para sua utilização pelos seres vivos (Baird, 2003).

Nos dias atuais, devido à má disposição dos resíduos e subprodutos resultantes das atividades antrópicas, os mananciais vêm apresentando suas características e propriedades alteradas. Quando uma substância e/ou elemento é encontrado na água em quantidades mais elevadas que seu *background*, esta água é classificada como contaminada, e, se esta contaminação for tão elevada quanto necessária para prejudicar os organismos vivos, o manancial é classificado como poluído. Três parâmetros, de uma forma geral, são levados em consideração na avaliação dos recursos hídricos quanto a sua composição: físicos, químicos e biológicos (Rocha *et al.*, 2004). Com relação aos parâmetros químicos, se destacam os metais, que são elementos que podem se (bio-)acumular ao longo da cadeia alimentar, causando vários problemas / até a mortalidade de seres, devido às alterações metabólicas que podem provocar. Atualmente sabe-se que tão importante quanto à concentração total e dissolvida dos metais, é necessário conhecer sua labilidade/disponibilidade no ambiente. Os metais lábeis são aqueles que efetivamente exercerão seu potencial toxicológico sobre os organismos através da bioacumulação (Rocha *et al.*, 2004).

Os objetivos do presente trabalho foram identificar possíveis pontos contaminados, e, eventualmente poluídos pelos metais cromo, manganês, ferro, alumínio e níquel na bacia do rio Sorocaba, desde a saída da represa de Itupararanga, no município de Votorantim, até o final do município de Sorocaba. Para isto, foram selecionados 5 pontos de coleta ao longo da Bacia do Rio Sorocaba, levando-se em consideração o uso e ocupação do solo. As amostras foram coletadas a profundidade de até 1 m da superfície da água utilizando-se coletor de PVC e armazenadas em garrafas de Poli-Etileno Tereftalato (PET) de 2 L previamente purificadas. A fim de pré-concentrar os elementos metálicos de interesse e, principalmente, decompor a matéria orgânica presente, realizou-se a digestão ácida das amostras de água, utilizando-se o seguinte procedimento: 300 mL da amostra “*in natura*” foi transferida para um béquer de 500 mL de forma alta, em seguida, adicionou-se, aproximadamente, 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e algumas pérolas de vidro para controle da ebulição, visando evitar projeção do material durante o aquecimento. Colocaram-se os béqueres sobre uma mesa aquecedora e aqueceu-se a solução a uma temperatura de aproximadamente 120°C, até redução do volume para cerca de 25 mL. O digerido foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 50 mL, ajustando o volume com água desionizada.

Para a determinação da labilidade relativa dos metais, utilizou-se resina trocadora de íons celulose modificada com reagente p-aminobenzóico (CELPA). Após purificação da resina com ácido nítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>, solução tampão pH 7,0, água desionizada e agitação, colocou-se 300 mL de amostra de água em béquer de 500 mL e 2 g de resina em cada um deles. O sistema foi agitado por 60 minutos e filtrado a vácuo em membrana 0,45 µm de porosidade. A resina foi então colocada em um béquer de 50 mL contendo 5 mL de ácido nítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> sob agitação por 30 minutos, a fim de eluir os metais lábeis. Após nova filtração a vácuo, o eluato separado para quantificação dos metais e a resina recuperada para nova utilização. Os metais lábeis e totais foram determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (modelo Varian, AA240FS).

As concentrações dos metais totais e lábeis são apresentados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

**Tabela 1:** Concentração total dos metais em seus respectivos pontos de coleta.

Ponto de coleta	Cr ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Mn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Fe ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Al ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Ni ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
P <sub>2</sub>	27	1915	2064	2740	122
P <sub>8</sub>	95	3055	61798	56700	244
P <sub>14</sub>	189	4372	159652	130070	332
P <sub>20</sub>	109	3623	267141	65790	222
P <sub>25</sub>	126	3539	317949	56770	214

**Tabela 2:** Concentração dos metais lábeis.

Ponto de coleta	Cr ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Mn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Fe ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Al ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Ni ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
P <sub>2</sub>	0	20,88	73,6	41,6	4,24
P <sub>8</sub>	1,52	55,16	811,2	212,12	4,36
P <sub>14</sub>	0,32	18,6	393,6	92,84	3,48
P <sub>20</sub>	1	68,36	1595,2	254,6	3,76
P <sub>25</sub>	1,32	63,64	1560,4	317,2	4,52

Com as concentrações que constam nas Tabelas 1 e 2, foi possível calcular a labilidade relativa de cada metal (Tabela 3) a partir da equação:

$$\text{Labilidade relativa (\%)} = \frac{[\text{metal lábil}] \times 100}{[\text{metal total}]} \quad (\text{Eq. 1})$$

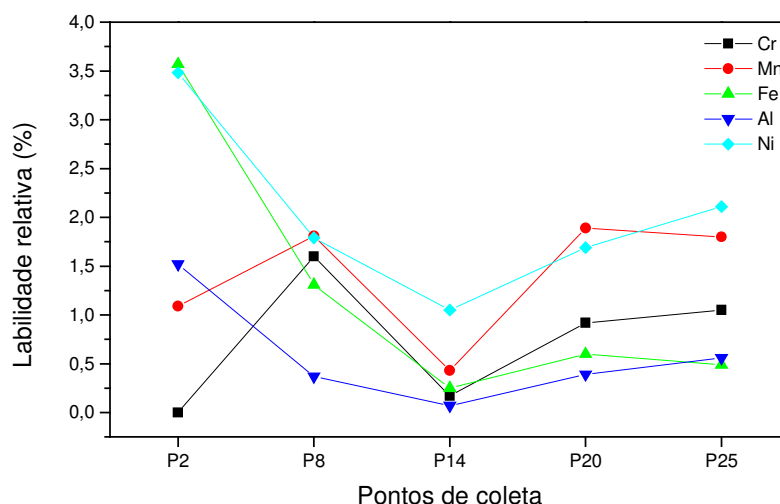
**Tabela 3:** Labilidade relativa dos metais estudados.

Ponto de coleta	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)	Al (%)	Ni (%)
P <sub>2</sub>	0,00	1,09	3,57	1,52	3,48
P <sub>8</sub>	1,60	1,81	1,31	0,37	1,79
P <sub>14</sub>	0,17	0,43	0,25	0,07	1,05
P <sub>20</sub>	0,92	1,89	0,60	0,39	1,69
P <sub>25</sub>	1,05	1,80	0,49	0,56	2,11

A partir dos dados apresentados na Tabela 3, foi possível plotar um gráfico de labilidade relativa por ponto de coleta, permitindo verificar a influência das características do manancial na labilidade dos metais. Na Figura 1, observa-se que há uma tendência geral de diminuição da labilidade relativa até o P<sub>14</sub>. A partir daí, observa-se um aumento na mesma. Antes de se inferir algo, é importante lembrar que o metal lábil é aquele que se encontra fracamente ligado à matéria orgânica, ou ainda livre. Quando há um aumento na concentração da matéria orgânica, a probabilidade dos metais se complexarem a ela também aumenta, diminuindo assim sua labilidade relativa (Rosa *et al.*, 2001; Rosa *et al.*, 2006; Rocha *et al.*, 2000; Rosa *et al.*, 2005).

No caso da área de estudo, os primeiros pontos de coleta possuíam água em boas condições, visto que o manancial recebe água da represa de Itupararanga, que serve para o abastecimento público, havia metais totais em pequena quantidade, mas também havia matéria orgânica em pequena quantidade. No decorrer do percurso, observa-se que há um aumento no despejo de efluentes no rio Sorocaba, principalmente de origem doméstica, efluente este que possui elevada carga orgânica, e ainda despejo de efluentes industriais, existindo boa probabilidade de conter espécies metálicas. No ponto de coleta que a labilidade relativa atingiu seu valor mínimo, ou seja, logo após o centro do município de Sorocaba, existe

uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) nas proximidades, onde a carga orgânica diminui consideravelmente, retomando assim o aumento da labilidade.



**Figura 1:** Gráfico da labilidade relativa dos metais estudados em seus respectivos pontos de coleta.

Com os dados apresentados, conclui-se que o estudo da labilidade relativa é de suma importância, visto que os resultados de um estudo sistemático neste sentido pode nos fornecer não só dados da concentração de espécies metálicas em um manancial, mas também o quanto estas espécies podem estar afetando a biota aquática e os seres humanos que vivem e/ou utilizam esta água para algum fim. Pode-se ainda fazer algumas proposições a respeito da concentração da matéria orgânica, pois com as concentrações de metais totais e lábeis, e ainda uma observação do percurso no qual foram feitas as coletas, foi possível observar algumas tendências. Por exemplo, na área de estudo, devido à diminuição da carga orgânica após a ETE de Sorocaba, ocorre uma aproximada estabilização dos metais totais após o P<sub>14</sub>, onde a labilidade começou a aumentar novamente, até atingirem uma possível estabilização.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B J.; **Heavy metals in soils**. New York Blackie academic & professional, 1995. 368 p.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004. 154 p.
- ROCHA, J. C.; SARGENTINI JR, É.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (RIO Negro) – A possible process of the mercury cycle in Brazil. **Talanta**, v.53, p. 551-559, 2000.
- ROSA A. H.; BELLIN, I. C.; GOVEIA D.; OLIVEIRA L. C.; LOURENÇO R. W.; FILHO N. L. D.; BURBA P.. Developement of a new analytical approach based on cellulose membrane and chelator for differentiation of labile and inert metal species in aquatic systems. **Analytica Chimica Acta**, v.567, p. 152-159, 2006.
- ROSA A. H.; GOVEIA D.; BELLIN I C.; LESSA S. S.; FILHO N. L. D.; PADILHA P. M..New analytical procedure based on a cellulose bag and ionic exchanger with p-aminobenzoic acid groups for differentiation of labile and inert metal species in aquatic systems **Analytical Bioanalytical Chemistry** (Impress).

ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; SARGENTINI JR, É.; A flow procedure for extraction and fractionation of the humic substances from soils. In: Swift, R.S.; Spark, K.M. (Eds.) **Understanding and managing organic matter in soils, sediments and waters**, New York, p.41-46, 2001.

Bolsa: PIBIC / CNPq

Financiamento: FAPESP, CNPq, FUNDUNESP