
AVALIAÇÃO DE SEDIMENTOS DE FUNDO AO LONGO DO RIO TUBARÃO ATRAVÉS DE TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.

Elaine Alano¹; Mauricio Vicente Alves²; Sérgio Antônio Netto³; Everton Skoronski⁴; Julia Silva Machado⁵

INTRODUÇÃO

O Rio Tubarão esta localizado na Região Sul de Santa Catarina, entre os municípios de Lauro Müller e Laguna, pertencendo a vertente de drenagem Atlântica. Ao longo do rio encontramos diversas fontes poluidoras, como: efluentes de resíduos de mineração, beneficiamento de carvão, fecundarias, vinícolas, olarias, cerâmicas, suinocultura, indústrias alimentícias, termelétrica, extração de fluorita, além de esgoto doméstico (1).

Analisar o sedimento deste, ou de qualquer outro rio, é de extrema importância, pois todo material que em algum momento esteve presente no corpo hídrico migra para o sedimento e ali fica acumulado, porém eles podem contaminar a água e outros sistemas ambientais (2).

Os metais devem ser verificados nas análises de sedimentos, pois são altamente tóxicos, causando danos ao meio hídrico e aos seres humanos, e não são eliminados naturalmente nos meios aquáticos e terrosos (4). Estes elementos são encontrados em pequenas quantidades na natureza, mas com o crescimento da industrialização começaram a ser encontrados em maiores quantidades (3).

Sendo assim, a análise de metais em sedimentos permite detectar a evolução da contaminação que a água está sujeita, a qual fornece abastecimento público para aproximadamente 6 municípios, além de abastecer indústrias, servir para irrigação e recreação (1). Neste sentido o objetivo do trabalho é aplicar a técnica de fluorescência de raios-X na determinação de sedimentos depositados ao longo do rio Tubarão.

Palavras-chave: Metais Pesados. Contaminação. Região Carbonífera.

MÉTODOS

O estudo foi realizado em 19 pontos em diferentes locais no leito do rio, desde sua nascente até sua foz. Os pontos foram georeferenciados com um GPS da marca Garmin Etrex. Foram realizadas três coletas, sendo a primeira entre os dias de 14/06 e 06/07 de 2011, a segunda nos dias 29/08 e 14/09 de 2011, e a terceira nos dias 07/02 e 24/02 de 2012. Em todas as coletas, os sedimentos foram coletados em recipientes de plástico, e armazenados em uma caixa de isopor até chegar ao laboratório. No laboratório foi armazenado no freezer, até ser preparado para as análises.

No laboratório, o sedimento foi descongelado e seco em estufa a 50°C por aproximadamente 24h, triturado em moinho de discos orbital até um tamanho de partícula passante em peneira malha 100 mesh Taylor. Em seguida, foi submetido à análise dos metais elencados, utilizando um equipamento de fluorescência de raios-X de campo modelo X-MET 300. A análise no espectrofotômetro de raio-X foi realizada pelo método “soil-fd” (método padronizado no aparelho) e teve como tempo de leitura 60s. A sequência de leitura foi a



.....

seguinte, primeiramente foi colocada no espectro a amostra branca, onde se leu três vezes, depois o padrão “2A2” (com valores conhecidos), também se repetiu a leitura por três vezes, em seguida foi analisada a amostra de sedimento repetindo o mesmo procedimento. Após, os dados obtidos em laboratório foram tratados estatisticamente, de forma a apresentar os valores médios e a variação nos parâmetros ao longo do rio e ao longo do tempo, e comparados através de um teste de médias de Scott-Knott a 5% de probabilidade com auxílio do programa ASSISTAT.

RESULTADOS DE DISCUSSÃO

Para analisar os resultados obtidos, foram utilizados como parâmetro os valores encontrados nas nascentes, pois não há parâmetro para sedimento de rios brasileiros definido na literatura. Observando a tabela 1, as nascentes se encontram nos pontos 1, 2 e 3, sendo assim, consideramos estes pontos como os padrões, ou o de menor ação antrópica.

Na primeira coleta o ponto que apresentou maior concentração de metal foi o ponto seis, localizado entre Lauro Müller e Orleans (Tabela 1). Os elementos com maiores valores neste ponto foram Fe, Ti, Sr, Zr, Rb, Sn, Ba, Zn, Cu e Cd. Onde Fe, Ti, Sr, Zr, Rb, Sn, Zn, Cu e Cd são estatisticamente diferentes dos demais pontos. Já para Ba o mesmo não se diferencia do ponto 8. Para Pb os maiores valores foram encontrados nos pontos 2, 9, 13, 14 e 16. Os pontos com os menores valores para Fe foi 15 e 18, diferente estatisticamente dos demais. Para Ti, Rb, Zr e Ca o menor valor foi no ponto 19, na foz do rio. Para Sr, o menor valor foi no ponto 3 “nascente” e 19 “foz”, o mesmo para Mn, incluindo o ponto 5. Zn foi menor na nascente “ponto 1” e na foz “pontos 18 e 19” (Tabela 1). De maneira geral observamos que os pontos de nascente e foz têm as menores concentrações de metais e os pontos 6 e 8 as maiores.

Na segunda coleta o ponto com as maiores concentrações de metal foi o sete, no município de Orleans, para os elementos Fe, Ti, Sr, Sn, Ca, Mn, Ba, Zn, Cu e Cd, diferente estatisticamente dos demais, com exceção de Sn e Cd os quais não se diferem de vários pontos (Tabela 2). As menores concentrações de Fe, Ti, Sr, Zr, Sn, Zn foram encontradas no ponto 18, sendo em Sr não diferente estatisticamente do ponto 3 e Sn dos pontos 17 e 19. Para Pb os menores valores foram encontrados nos pontos 10, 13, 15 e 18. O menor valor de Ca, Mn e Ba foi encontrado no ponto 3 “nascente do rio” sendo em Mn não diferente estatisticamente do ponto 18 e Ba do ponto 18 e 19. O cobre teve a menor concentração no ponto 12 e Cd nos pontos 8, 12 e 18. Podemos observar que nesta coleta os pontos com maiores concentração para a maioria dos metais é o 7, porém encontramos alguns metais altos nos pontos 10, 6 e 5 (Tabela 2).

Na terceira coleta, não houve grandes variações nas concentrações dos metais, e as concentrações mais altas apareceram nos pontos que correspondem as nascentes, mostrando que o sedimento originalmente já está contaminado. No ponto 2 foi encontrado as maiores concentrações de Fe, Ti, Sr e Ba, sendo Sr não estatisticamente diferente do ponto 4 e 8. Para Zr o ponto 17 obteve o maior valor, Rb no ponto 7, Ca no ponto 8 e para Zn foram os pontos 14 e 16, todos diferentes estatisticamente dos demais (Tabela 3). Os metais Cd e Sn não diferiram estatisticamente entre os pontos. O ponto de menor concentração para Fe, Ti, Sr, Pb, Ca e Mn, foi o 19, não diferindo estatisticamente para Fe do ponto 13, para Sr dos pontos 5, 9, 13, 16, e 17, para Pb dos pontos 4, 13 e 17, para Ca do ponto 5 e para Mn dos pontos 3 e 5. O metal Zr e Rb tiveram suas menores concentrações no ponto 8 (Tabela 3).



.....

Essas três coletas tiveram interferência do clima, pois as duas primeiras coletas foram realizadas em épocas mais chuvosas, principalmente a segunda. A terceira coleta foi realizada em tempo de seca. Assim podemos ter influência direta da pluviosidade na concentração dos metais.

CONCLUSÕES

Observamos que não há uma elevada concentração de metais em todo o rio Tubarão, mas sim, em pontos específicos como é o caso dos pontos 6 e 7 (evidentes na primeira e segunda coleta, respectivamente) pontos localizados na região de Lauro Müller e Orleans.

Os pontos de menor concentração foram a foz do rio, provavelmente pelo maior volume de sedimento desta região e diluição do mesmo, tanto no sedimento como na água, pois nesta região temos uma grande influência da salinidade do mar.

Apesar de não apresentar uma contaminação excessiva por metais, é necessária análise periódica destes poluentes, para verificar se está havendo um aumento ao longo dos anos. Observamos que próximo às regiões de minerações encontramos valores de alguns metais alterados, porém isso não é válido para todas as amostragens e para todos os metais.

REFERÊNCIAS

- [1] LIMA, Maria Carminati, et al. **Especificação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão (SC) pelo método de Tessier**. Química Nova, vol 24, n 6, 734-742, 2001.
- [2] ABONDANZA, Bruna F, et al. **Análise da contaminação de sedimento por metais pesados**. Pesquisa (Graduação em Biologia) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, Sorocorro/SP, 2007.
- [3] RANGEL, Thiago Pessanha. **Determinação de metais em sedimentos de fundo na região da mineradora de Mirai/MG e na bacia inferior do rio Paraíba do Sul/RJ**. Pesquisa – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Goytacazes/RJ, 2008.
- [4] ANJOS, M J dos, et al. **Quantitative analysis of metals in soil using X-ray fluorescence**. Pesquisa – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2000.

Tabela 01: Metais analisados através do espectrofotômetro de raio-X nos sedimento da primeira coleta (média de 3 repetições por ponto amostral).

	Fe	Ti	Sr	Zr	Rb	Pb	Sn	Ca	Mn	Ba	Zn	Cu	Cd
Pontos	Ppm												
1	10213 f	1944 d	29 g	47 e	12 h	43 d	12 b	2853 h	102 d	0 c	20 h	5 c	6 b
2	16600 c	2909 b	62 b	50 e	15 h	55 a	21 b	5860 c	109 d	82 b	40 d	10 b	20 b
3	12416 e	2202 c	22 h	54 e	13 h	53 b	20 b	1642 l	0 i	33 c	23 g	1 d	14 b
4	11142 f	2025 d	51 c	35 g	8 i	46 c	14 b	6393 b	213 a	63 b	27 g	6 c	13 b



5	12400 e	2194 c	29 g	52 e	13 h	53 b	21 b	2042 j	1 i	77 b	27 g	5 c	19 b
6	49381 a	5513 a	94 a	186 a	56 a	47 c	40 a	6253 b	101 d	187 a	83 a	25 a	42 a
7	10275 f	2047 d	54 c	36 g	22 e	42 d	19 b	5863 c	59 f	42 c	31 f	6 c	18 b
8	11760 e	2336 c	60 b	37 g	18 g	53 b	16 b	6537 a	86 e	135 a	30 f	7 c	12 b
9	18915 b	2202 c	30 g	50 e	21 f	58 a	21 b	2332 i	9 h	0 c	32 f	4 c	12 b
10	8310 g	1546 e	43 e	37 g	41 b	53 b	20 b	3135 g	36 g	129 a	28 g	5 c	18 b
11	13269 d	2364 c	38 f	39 f	23 e	49 b	17 b	3411 f	63 f	74 b	30 f	6 c	19 b
12	7998 g	1575 e	32 g	42 f	27 d	52 b	20 b	2132 j	48 g	43 c	26 g	2 d	18 b
13	10482 f	2509 c	46 d	107 b	24 e	56 a	17 b	4733 d	90 e	80 b	34 f	7 c	20 b
14	16217 c	2286 c	27 g	78 d	31 c	56 a	15 b	1904 j	143 c	0 c	54 b	7 c	12 b
15	4947 h	978 f	17 i	28 h	12 h	41 d	16 b	1102 m	23 h	0 c	28 f	2 d	12 b
16	17665 b	2924 b	35 f	98 c	40 b	56 a	20 b	2657 h	186 b	4 c	49 c	8 c	9 b
17	9531 f	1566 e	17 i	49 e	20 f	44 c	14 b	1596 l	68 f	0 c	35 e	4 d	13 b
18	3705 h	827 f	20 h	41 f	15 h	42 d	21 b	4454 e	12 h	0 c	21 h	2 d	18 b
19	1830 i	314 g	14 i	21 i	2 j	40 d	11 b	580 n	0 i	0 c	17 h	0 d	6 b

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente a 5% de significância pelo teste de Scott-Knott.

Tabela 02. Metais analisados através do espectrofotômetro de raio-X nos sedimentos da segunda coleta (média de 3 repetições por ponto amostral).

	Fe	Ti	Sr	Zr	Rb	Pb	Sn	Ca	Mn	Ba	Zn	Cu	Cd
Pontos	ppm												
1	16178 h	314 f	51 g	146 e	32 h	36 c	30 a	3848 g	208 d	138 e	51 f	15 d	35 a
2	28729 e	5246 b	127 b	98 h	39 g	45 b	34 a	12971 b	268 c	179 d	56 e	27 b	27 b
3	20599 g	3617 e	32 h	100 h	29 h	55 a	31 a	1691 h	0 j	0 f	40 g	4 g	24 b
4	32419 d	5141 b	96 e	100 h	40 g	41 b	26 b	10475 d	209 d	181 d	73 d	28 b	27 b
5	23360 f	3993 d	51 g	113 g	32 h	55 a	32 a	3883 g	47 i	144 e	51 f	10 e	23 b
6	47204 b	4493 c	61 f	128 f	42 g	51 a	28 b	5106 f	158 e	153 e	84 b	19 c	30 a



.....

7	62385 a	11716 a	316 a	200 c	62 e	39 c	37 a	26711 a	402 a	324 a	120 a	53 a	41 a
8	21491 f	4195 d	118 c	80 i	49 f	41 b	27 b	11457 c	160 e	223 c	54 f	17 d	18 c
9	27933 e	4669 c	100 d	238 b	58 e	37 c	40 a	6403 e	143 f	209 c	70 d	22 c	37 a
10	13468 i	2639 g	92 e	92 h	113 a	26 d	37 a	6663 e	115 g	264 b	39 g	11 e	29 a
11	38328 c	4240 d	53 g	131 f	51 f	48 b	32 a	3479 g	181 e	178 d	70 d	14 e	37 a
12	12025 i	2768 g	52 g	82 i	44 g	43 b	27 b	3520 g	69 h	156 e	48 f	7 f	15 c
13	20067 g	4811 c	107 d	252 a	89 b	32 d	35 a	7150 e	199 d	214 c	65 d	15 d	35 a
14	17566 h	2922 f	72 f	96 h	42 g	37 c	28 b	6400 e	103 g	149 e	59 e	11 e	34 a
15	19010 g	4639 c	93 e	129 f	81 c	30 d	43 a	6261 e	159 e	227 c	78 c	12 e	33 a
16	28994 e	4914 b	68 f	172 d	80 c	52 a	32 a	4598 g	301 b	137 e	88 b	17 d	24 b
17	21790 f	3640 e	51 g	143 e	66 d	44 b	19 c	3648 g	180 e	122 e	88 b	9 e	26 b
18	3615 j	703 h	35 h	66 j	41 g	32 d	16 c	6547 e	16 j	0 f	27 h	3 g	12 c
19	21294 f	3603 e	58 g	100 h	61 e	45 b	20 c	3207 g	102 g	0 f	81 c	11 e	25 b

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente a 5% de significância pelo teste de Scott-Knott.

Tabela 03. Metais analisados através do espectrofotômetro de raio-X nos sedimentos da terceira coleta (média de 3 repetições por ponto amostral).

	Fe	Ti	Sr	Zr	Rb	Pb	Sn*	Ca	Mn	Ba	Zn	Cu	Cd*
Pontos	ppm												
1	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2	17893 a	3102 a	55 a	50 d	13 g	57 b	24	6448 b	162 a	150 a	41 c	10 a	18
3	17388 b	2342 c	28 e	58 c	15 f	63 a	18	3182 e	0 d	0 d	34 d	5 b	19
4	14332 d	2626 b	53 a	50 d	12 g	45 d	18	6643 b	124 b	101 c	39 c	9 a	16
5	10626 g	2167 d	22 f	69 b	17 f	67 a	22	1236 i	0 d	100 c	34 d	2 c	11
6	12271 f	2187 d	47 b	48 d	11 g	52 b	28	4869 c	113 b	0 d	46 c	9 a	24
7	9107 h	1491 h	35 d	42 e	39 a	52 b	20	2820 f	36 c	124 b	41 c	5 b	18
8	12049 f	2397 c	55 a	32 f	7 h	48 c	19	7457 a	98 b	0 d	37 d	8 a	17



.....

9	16770 c	2166 d	23 f	47 d	20 e	49 c	22	1696 g	39 c	0 d	41 c	0 c	0
10	8898 h	1754 f	42 c	40 e	23 d	54 b	21	3505 d	38 c	121 b	37 d	4 b	18
11	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
12	6184 i	1336 i	30 e	37 e	28 c	48 c	16	1790 g	36 c	0 d	30 d	4 b	17
13	5087 j	1573 g	22 f	55 c	20 e	42 d	15	1507 h	31 c	0 d	34 d	1 c	13
14	12636 e	2110 d	28 e	72 b	31 b	49 c	16	1775 g	110 b	0 d	64 a	5 b	15
15	---	----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
16	11959 f	1969 e	20 f	69 b	27 c	54 b	19	1513 h	110 b	0 d	60 a	3 b	14
17	8933 h	1709 f	22 f	81 a	25 d	44 d	22	1398 h	32 c	0 d	50 b	3 b	16
18	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
19	4972 j	8796 j	25 f	50 d	22 d	41 d	14	1204 i	4 d	0 d	33 d	2 c	16

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente a 5% de significância pelo teste de Scott-Knott.

* Não diferentes estatisticamente a 5% de significância.

¹ Pontos não amostrados devido a dificuldade de acesso ao local.

Fomento: UNISUL / PUIC

