

DETERMINAÇÃO DA GRANULOMETRIA, DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E DO TEOR DE METAIS BIODISPONÍVEIS EM SEDIMENTOS DA MICROBACIA DO ARROIO MARRECCAS

Márjore Antunes¹; Daniela Santini Adamatti²; Rafael Gelain³ & Marcelo Giovanela⁴

RESUMO --- O presente trabalho teve por objetivo determinar a granulometria, os parâmetros físico-químicos, tais como teor de umidade, matéria orgânica (MO) e pH, bem como o teor de metais biodisponíveis em quatro amostras de sedimento que foram coletadas na Microbacia do Arroio Marrecas (Caxias do Sul/RS), visto que a mesma está para se tornar o mais novo complexo de repesamento e tratamento de águas superficiais para o abastecimento público do referido município. De um modo geral, os sedimentos analisados apresentaram características granulométricas e físico-químicas homogêneas ao longo do curso analisado, com exceção do ponto de amostragem 2, que está localizado em uma região favorável ao depósito de material fino e propenso à decomposição da MO. Com relação à análise de metais, apenas o Mn apresentou concentrações maiores do que as reportadas na literatura, o que pode ser atribuído à constituição geológica e à composição química e mineralógica da microbacia, na qual predominam rochas basálticas ricas em óxidos de Fe, Al e Mn. Esses resultados mostram que o Arroio Marrecas parece estar localizado em uma região com poucas interferências antrópicas.

ABSTRACT --- The objective of this study was to determine the granulometry, physico-chemical parameters, such as moisture content, organic matter (OM) and pH, as well as the bioavailable metal content in four sediment samples which were collected from the Marrecas stream microbasin (Caxias do Sul/RS), since it is to become the newest complex for the capture and treatment of water for the public municipal supply. In general, the sediments had homogenous granulometric and physico-chemical characteristics along the analyzed river course, with the exception of sample point 2, which is located in a region favorable for the deposition of fine material and the decomposition of OM. In relation to the metal analysis, only Mn had concentrations higher than those reported in the literature, which can be attributed to the geological constitution and the chemical and mineral composition of the microbasin, in which basaltic rocks rich in Fe, Al and Mn oxides predominate. These results suggest that the Marrecas stream is located in a region with low anthropogenic influence.

Palavras-chave: sedimentos; parâmetros físico-químicos; metais biodisponíveis.

1) Acadêmica do curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade de Caxias do Sul (UCS). E-mail: mantunes@ucs.br

2) Acadêmica do curso de Engenharia Ambiental da UCS. E-mail: dsadamat@ucs.br

3) Acadêmico do curso de Engenharia Química da UCS. E-mail: rgelain@ucs.br

4) Professor Doutor do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da UCS, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Secretaria do Bloco V, 95070-560, Caxias do Sul-RS. E-mail: mgiovanl@ucs.br

1 INTRODUÇÃO

A coluna sedimentar tem sido reconhecida atualmente como um compartimento de grande importância do ponto de vista da gestão de recursos hídricos, já que, além de refletir a atual qualidade do sistema, também pode fornecer informações úteis sobre a evolução histórica dos ambientes aquáticos e terrestres adjacentes, e sobre a intensidade e as formas de impacto a que estes ecossistemas estão ou estiveram submetidos (Lima *et al.*, 2001; Leite, 2002).

Os sedimentos podem ser constituídos por uma pequena porcentagem de compostos orgânicos alóctones, provenientes de encostas e trazidos pelo vento até a água, e autóctones, produzidos por organismos ali existentes. Esses compostos incluem, além de produtos naturais, várias fontes de poluentes e seus produtos de degradação (Golterman, 2004).

Grande parte dos contaminantes transportados pelas águas superficiais é facilmente removida do meio através do processo de adsorção dessas espécies no material particulado, em condições físico-químicas normais (Förstner e Wittman *apud* Leite, 2002). A água intersticial, representada em parte pelo teor de umidade dos sedimentos, é o principal meio de transporte dos metais na coluna sedimentar (Leite, 2002). No entanto, os contaminantes não permanecem imobilizados podendo ser redistribuídos em decorrência de alterações físico-químicas no ambiente aquático, tais como pH, oxigênio dissolvido, ação de bactérias, entre outros (Lima *et al.*, 2001).

A fração granulométrica de maior importância na retenção de espécies metálicas nos sedimentos é a correspondente ao silte-argila ($< 63 \mu\text{m}$), devido a sua alta área superficial e capacidade adsorptiva. A habilidade de mobilizar contaminantes pode ser alterada pela presença de óxidos de Mn e de Fe, carbonatos e matéria orgânica (MO) e de materiais inertes, tais como quartzo e feldspato presentes nas frações granulométricas de areia fina e silte (Percival e Lindsay, 1997).

Dentro deste contexto, o presente trabalho teve por objetivo determinar a granulometria, bem como os parâmetros físico-químicos, tais como teor de umidade e de MO e pH, e o teor de metais biodisponíveis (Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) em quatro amostras de sedimento que foram coletadas na Microbacia do Arroio Marrecas (Caxias do Sul/RS), visto que a mesma está para se tornar o mais novo complexo de represamento e tratamento de águas para o abastecimento público do referido município.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

2.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico (p. a.) e foram obtidos da Merck Company.

2.1.2 Limpeza da Vidraria e do Material Plástico

Todo material utilizado na coleta das amostras de sedimento e no seu acondicionamento foi inicialmente lavado com água de torneira e, em seguida, permaneceu de molho em uma solução de EXTRAN alcalino 15 % v/v por 24 h. Após esse período, o mesmo foi lavado exaustivamente com água de torneira, e colocado novamente de molho em uma solução de HNO₃ 50 % v/v, permanecendo na mesma por 24 h. Ao término dessa operação, o material foi rinçado com água desionizada.

2.2 Coleta dos Sedimentos

A Microbacia do Arroio Marrecas está inserida na Bacia Hidrográfica Taquari-Antas, que por sua vez faz parte da Região Hidrográfica do Guaíba. O mapa da figura 1 apresenta a localização da mesma no contexto regional na escala 1:100.000, e um detalhamento em escala 1:20.000.

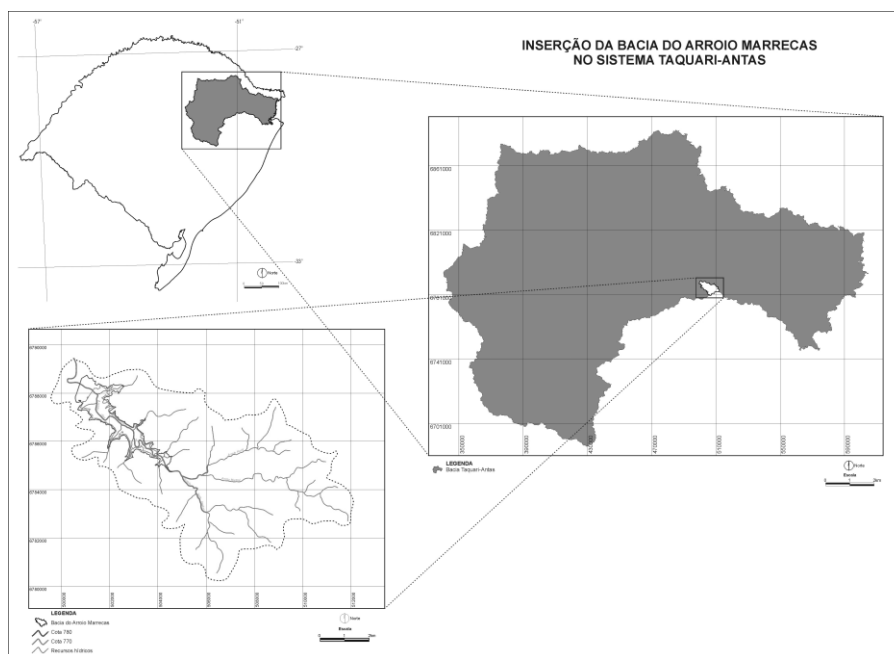


Figura 1 – Mapa da Microbacia do Arroio Marrecas, sistema Taquari-Antas, Rio Grande do Sul

Localizada em uma área predominantemente rural, a Microbacia do Arroio Marrecas (figura 1) possui 5.512 ha de área e faz divisa com a Bacia do Arroio Faxinal e com o Município de São Francisco de Paula (RS). O arroio nasce próximo à localidade do Apanhador, em Caxias do Sul, e possui uma extensão de aproximadamente 15 km.

As quatro amostras de sedimento foram coletadas com o auxílio de uma pá de jardim, acondicionadas em potes de polietileno previamente limpos, conforme descrito no item 2.1.2, e mantidas a – 20°C até o momento das análises. A figura 2 apresenta a vista aérea dos pontos de amostragem e a figura 3 apresenta as fotos dos locais de coleta dos sedimentos.



Figura 2 – Vista aérea dos pontos de amostragem dos sedimentos



Ponto de amostragem 1
S 29°03'19.1" / W 050°58'08.3"



Ponto de amostragem 2
S 29°02'57.2" / W 050°58'17.6"



Ponto de amostragem 3
S 29°03'33.9" / W 050°57'39.3"



Ponto de amostragem 4
S 29°03'20.2" / W 050°58'02.1"

Figura 3 – Fotos dos pontos de amostragem na Microbacia do Arroio Marrecas

2.3 Secagem, Moagem e Peneiramento dos Sedimentos

Com exceção da análise granulométrica e do teor de umidade, em que os sedimentos foram analisados *in natura* (após o descongelamento a 4°C), todas as demais análises foram realizadas utilizando-se amostras de sedimento seco em estufa por 24 h e a 50°C.

Para as análises do teor de MO e pH, os sedimentos secos foram moídos em gral de porcelana e passados por uma peneira de malha de 250 µm de diâmetro. Já para a análise dos metais biodisponíveis, os sedimentos secos e previamente moídos foram passados por uma peneira de malha de 63 µm de diâmetro.

2.4 Análise Granulométrica

A análise granulométrica dos sedimentos foi realizada por difração a *laser*, no Laboratório de Saneamento (LASAN) da Universidade de Caxias do Sul, em um analisador de distribuição de tamanho de partículas HORIBA LA-950, utilizando-se o índice de refração água-quartzo.

2.5 Análises Físico-Químicas

Para a determinação do teor de umidade, MO e pH foram utilizadas as metodologias propostas por Cotta (2003). O esquema da figura 4 ilustra os procedimentos utilizados nestas determinações.

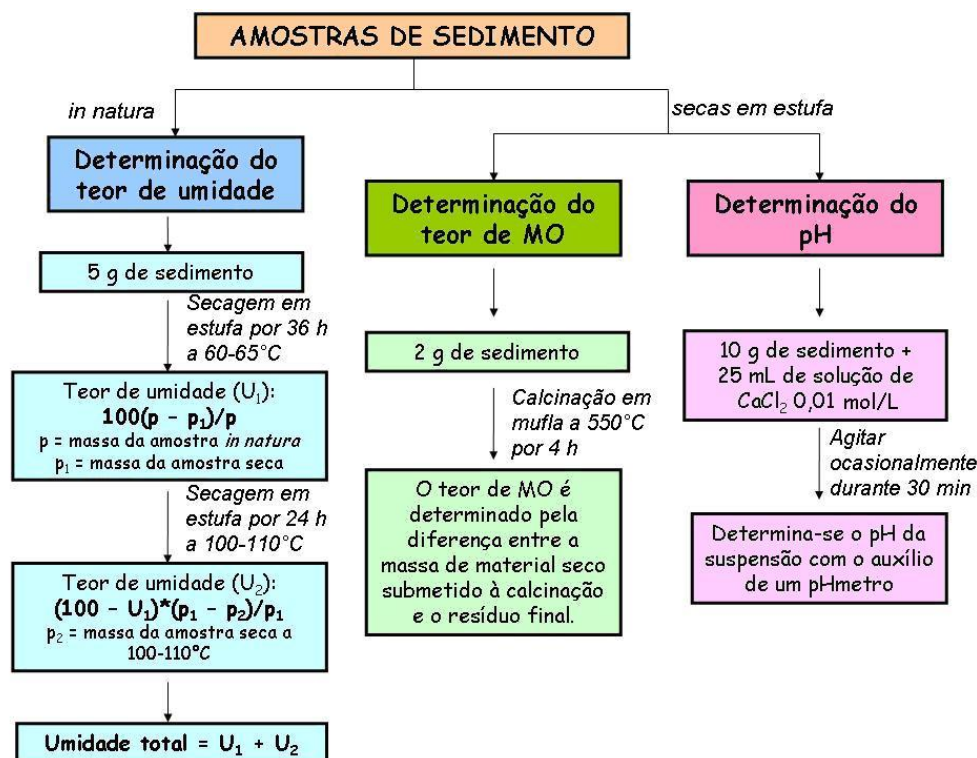


Figura 4 – Procedimentos utilizados nas análises físico-químicas das amostras de sedimento

2.6 Determinação de Metais Biodisponíveis

Para a determinação da concentração dos metais biodisponíveis, foram adicionados 25 mL de solução de HCl 0,1 mol/L a uma massa de 1,0 g de sedimento da fração menor do que 63 µm. A mistura foi submetida à agitação em um agitador horizontal, a 200 rpm, por aproximadamente 2 h (DePaula e Mozeto, 2001). De acordo com Leite (2002), esse procedimento possibilita a liberação de metais associados à fase orgânica e inorgânica do sedimento, propiciando um ataque mínimo à matriz geológica.

A suspensão foi então filtrada, avolumada em balão de 50 mL com água ultrapurificada e submetida à análise por espectrometria de absorção atômica com chama (AAS). A qualidade dos resultados analíticos foi acompanhada com uso de branco e de determinações em triplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Granulométrica

A análise granulométrica visa à quantificação do percentual de partículas de determinados tamanhos pela massa, volume ou número de partículas do material a ser analisado. Esse tipo de análise desempenha um papel importante em estudos de transporte de sedimentos, estudos geotécnicos, entre outros (Percival e Lindsay, 1997).

A determinação da granulometria dos sedimentos de fundo da Microbacia do Arroio Marrecas teve por objetivo avaliar o percentual da amostra correspondente à fração granulométrica menor do que 63 µm (silte-argila), uma vez que esta é a maior responsável pelo acúmulo de metais (Percival e Lindsay, 1997). Sendo assim, deixaram de ser recolhidos, em campo, constituintes maiores do sedimento, tais como seixos mais volumosos.

De acordo com Rodrigues (1997), mesmo que a análise granulométrica seja orientada para a análise de material fino, é possível inferir sobre os locais onde estão concentrados os maiores depósitos de silte-argila e, conseqüentemente, sobre a energia do sistema e das condições ambientais de sedimentação. A tabela 1 apresenta a classificação granulométrica, por frequência simples, dos sedimentos analisados.

Pode-se observar, pela análise da tabela 1, que o percentual da fração menor do que 63 µm variou de 26,00 a 39,06 %, sendo que a quantidade de material fino tende a diminuir no sentido de montante (amostra 1) à jusante (amostra 4) e que, em contrapartida, o percentual da fração mais grosseira aumenta, indicando que há um aumento na correnteza do arroio, em função do aumento da declividade.

Tabela 1 - Classificação granulométrica, por frequência simples, dos sedimentos da Microbacia do Arroio Marrecas

Diâmetro (µm)*	Frequencia simples (%)			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Argila (< 2)	1,40	0,00	2,73	0,60
Silte (2 - 62,5)	33,48	39,06	34,09	25,40
Areia muito fina (62,5 - 125)	20,89	19,20	22,90	19,72
Areia fina (125 - 250)	20,90	18,36	21,47	22,51
Areia média (250 - 500)	13,90	15,57	10,93	18,41
Areia grossa (500 - 1000)	9,45	7,81	6,35	12,84
Areia muito grossa (1000 - 2380)	0,00	0,00	1,54	0,52
Cascalho (> 2380)	0,00	0,00	0,00	0,00

* Conforme escala Wentworth (Percival e Lindsay, 1997).

O ponto de amostragem 2 merece destaque por ser o que apresenta o maior percentual de material fino, uma vez que nessa região a correnteza do arroio diminui, propiciando a deposição de partículas. Com base nos resultados encontrados para a análise granulométrica, foi possível construir o diagrama ternário da classificação textural de Shepard, que está representado na figura 5.

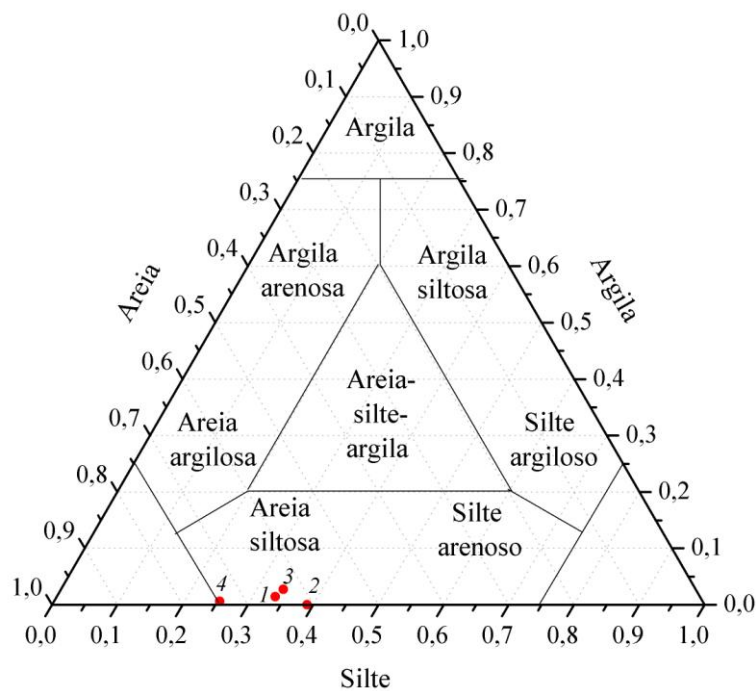


Figura 5 – Diagrama ternário da classificação textural de Shepard para as amostras de sedimento

De acordo com Dias (2004), o diagrama ternário de Shepard permite descrever apenas a textura do sedimento, mas não possibilita avaliar as inferências hidrodinâmicas. Dessa forma, todas as amostras de sedimento analisadas podem ser classificadas como areia-siltosa.

3.2 Análises Físico-Químicas

Os resultados referentes às análises físico-químicas das amostras de sedimento encontram-se sumarizados na tabela 2.

Tabela 2 – Resultados das análises físico-químicas das amostras de sedimento

Análises físico-químicas	Amostras			
	1	2	3	4
U₁ [60-65°C (%)]	37,50 ± 0,38	63,07 ± 0,29	34,70 ± 0,65	36,45 ± 0,58
U₂ [100-110°C (%)]	0,41 ± 0,04	0,38 ± 0,07	0,44 ± 0,34	0,28 ± 0,30
U total (%)	37,91 ± 0,38	63,44 ± 0,30	35,14 ± 0,74	36,73 ± 0,65
MO (%)	11,39 ± 0,15	29,28 ± 0,02	14,17 ± 0,11	17,02 ± 0,11
MI (%)	88,61 ± 0,15	70,72 ± 0,02	85,83 ± 0,11	82,98 ± 0,11
pH	4,81 ± 0,01	4,14 ± 0,01	4,30 ± 0,01	4,75 ± 0,01

3.2.1 Determinação do Teor de Umidade

De acordo com a literatura, a capacidade de um sedimento armazenar água depende de vários fatores, tais como sua textura, tipo de argila, estrutura e conteúdo de MO. Sedimentos arenosos e com pouco húmus têm menor capacidade de armazenar água disponível do que os argilosos ou de textura média, ricos em húmus.

Devido ao fato de a água ter ação solvente, diversas espécies químicas se encontram dissolvidas na água intersticial dos sedimentos, o que faz com que essa solução funcione como meio e como rota principal pelos quais a toxicidade de um contaminante se manifesta a um organismo aquático, tendo em vista que, em solução, as espécies contaminantes são biodisponíveis (Mozeto, 2006).

De acordo com os dados apresentados na tabela 2, é possível observar que os teores de umidade a 60-65°C variaram de 34,70 a 63,07 %. Já na temperatura de 100-110°C, observa-se que os resultados variaram de 0,28 a 0,44 %. O teor de umidade total das amostras de sedimento variou entre 35,14 e 63,44 %. Como pode ser observado, as amostras de sedimento perderam uma maior quantidade de umidade na temperatura de 60-65°C, devido provavelmente à evaporação da água contida nos poros maiores do material. O restante de água evaporada a 100-110°C corresponde àquela presente nos interstícios menores e que é responsável por uma menor perda de massa das amostras de sedimento.

Não é possível afirmar que a 100-110°C toda a água existente nas amostras de sedimento evaporou, tendo em vista que, segundo Baver *et al.* (1973), as moléculas de água mais fortemente ligadas ao material, devido à força de adesão na interface sedimento-água, só são eliminadas em temperaturas maiores que 100°C dependendo de sua constituição mineralógica.

De um modo geral, as amostras de sedimento apresentaram altos teores de umidade, o que indica o grande potencial de dissolução de íons que pode acarretar em uma alta capacidade de troca iônica. Os altos teores de umidade podem estar atrelados ao fato de que os sedimentos parecem possuir, em sua estrutura, grupamentos funcionais hidrofílicos, o que pode propiciar a interação com moléculas de água por ligações de hidrogênio.

3.2.2 Determinação dos Teores de Matéria Orgânica e Inorgânica

A necessidade da determinação do teor de MO provém de sua capacidade de formar complexos estáveis com espécies metálicas no sistema aquático (Rodrigues *apud* Soares *et al.* 2004). A liberação de elementos metálicos da MO ocorre sob condições oxidantes do meio, devido ao aumento da possibilidade de degradação do material orgânico presente no sedimento (Tessier *et al. apud* Soares *et al.* 2004).

A MO é composta principalmente por substâncias húmicas, porém todos os compostos bioquímicos (lipídios, proteínas, carboidratos, ácidos nucleicos) são encontrados, embora em pequenas quantidades. As substâncias húmicas, quer na forma dissolvida ou particulada, podem formar quelatos com a maioria dos cátions bivalentes, tais como Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} , e poluentes como Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} (Golterman, 2004).

Uma das proposições mais aceitas para a classificação de sedimentos foi proposta por Naumann (*apud* Esteves, 1998). Segundo ele, o sedimento pode ser caracterizado em orgânico e mineral.

Sedimento orgânico é aquele que apresenta elevado teor de MO; este valor, segundo Ungemach (*apud* Esteves, 1998) deve ser superior a 10 % do peso seco do sedimento. Existem dois tipos de sedimentos orgânicos: (a) *gyttja* e (b) *dy*. O primeiro termo, proposto por Von Post (*apud* Esteves, 1998), caracteriza o sedimento orgânico como sendo principalmente de origem autóctone, cujo teor de carbono orgânico é menor do que 50 % (Wetzel, 2001). O segundo, por outro lado, caracteriza o sedimento orgânico de origem alóctone, que apresenta um teor de carbono orgânico maior do que 50 % (Esteves, 1998).

Sedimento mineral é aquele que possui baixo teor de MO (menos de 10 % do peso seco). Na sua composição predominam sílica, argila e compostos de cálcio, ferro e manganês, entre outros. No Brasil, é encontrado principalmente em lagunas e represas (Esteves, 1998).

No que se refere à análise de MO das amostras de sedimento, os valores variaram de 11,39 a 29,28 %. De acordo com Esteves (1998), estes sedimentos podem ser considerados orgânicos uma vez que seus teores de MO foram maiores que 10 %. Em contrapartida, os teores de MI dos sedimentos variaram de 70,72 a 88,61 %, indicando que existe uma grande quantidade de material

inorgânico ou mineral presente nas amostras, como sílica, argila, compostos de cálcio, ferro, manganês, entre outros.

3.2.3 Determinação do pH

O pH é um dos parâmetros físico-químicos que tem a capacidade de influenciar, direta ou indiretamente, na biodisponibilidade de espécies químicas no meio. Para se ter uma ideia, valores crescentes de pH influenciam na desprotonação de grupamentos ácidos da MO e da superfície de minerais do tipo 1:1 e de óxidos de ferro e alumínio aumentando a capacidade de troca de cátions do sedimento com o meio aquático (Zanello, 2006).

A determinação do pH em solução de CaCl_2 0,01 mol/L foi introduzido por Schofield e Tylor (*apud* Rossa, 2006) e sua determinação apresenta algumas vantagens em relação à determinação do pH em água, conforme descrito por Peech (*apud* Rossa, 2006):

- O pH em CaCl_2 é pouco afetado pela relação entre o sedimento e a solução;
- A concentração salina de 0,01 mol/L é suficiente para padronizar as variações de sais entre amostras, evitando variações estacionais de pH;
- A suspensão é floculada, o que minimiza os erros provenientes do potencial de junção líquida, uma vez que o eletrodo de referência permanece em um sobrenadante isento de partículas de sedimento;
- O aparelho utilizado para fazer as medições apresenta maior precisão e estabilidade na leitura do pH.

De acordo com os dados apresentados na tabela 2, é possível observar que o pH das amostras variou de 4,14 a 4,81. De um modo geral, o pH das amostras indica que os sedimentos apresentam um caráter ácido.

Os resultados de pH corroboram os resultados do teor de MO, visto que baixos valores de pH podem indicar a presença de MO em altos graus de decomposição, a qual apresenta substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas) que possuem em suas estruturas grupamentos funcionais ácidos, tais como hidroxilas fenólicas e carboxilas.

3.3 Determinação de Metais Biodisponíveis

Os metais pesados se destacam dentre os compostos químicos contaminantes por não serem degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos organismos existentes no ecossistema aquático, sendo transmitidos na cadeia trófica, e nos compartimentos do mesmo através da deposição e soterramento em sedimentos (Baird, 2002). Estas espécies químicas são introduzidas

nos sistemas aquáticos como resultado de processos naturais, como intemperismo e erosão, e por ação antrópica, que é responsável pela maior parte das alterações que ocorrem nos recursos hídricos (Förstner e Charlesworth; Porto *et al. apud* Cotrim, 2006).

A biodisponibilidade de contaminantes nos sedimentos está associada ao seu comportamento de partição com a MO presente, além de processos adsorptivos que ocorrem entre os metais e as partículas de granulação fina como, por exemplo, argilas e siltes. Os metais de associação fraca, que comumente se encontram ligados ao sedimento e cujas ligações podem ser facilmente rompidas pela biota, recebem a denominação de metais biodisponíveis. A quantificação dessas espécies é de grande importância, pois estes metais, associados às fases consideradas instáveis e reativas do sedimento, dão uma noção do potencial poluente dos metais contidos no sedimento, bem como índices de contaminação mais recentes (Förstner e Wittmann; Wetzel; Gatti *apud* Lemes, 2001).

Alterações nas condições ambientais, tais como o pH, potencial redox e presença de quelantes orgânicos podem alterar a biodisponibilidade de contaminantes no meio. As principais alterações a que estão sujeitos alguns metais pesados nos sedimentos e que afetam a sua mobilidade e consequente biodisponibilidade estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Mobilidade relativa de alguns metais nos solos e sedimentos¹

Elemento	Fatores que afetam a mobilidade	Mobilidade relativa
Cd ²⁺	O cátion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos e argilas.	Moderada
	Forma carbonato insolúvel.	Baixa
Cr ³⁺	O cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas.	Baixa
	Forma precipitado insolúvel do óxido do metal.	Baixa
Cr ⁶⁺	O oxiânion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos a baixo pH.	Moderada
	Adsorção mais fraca a pH alto.	Alta
Cu ²⁺	O cátion é adsorvido fortemente em húmus, óxidos metálicos e argilas.	Baixa
	Forma óxidos metálicos insolúveis e sulfetos.	Baixa
	Forma complexos insolúveis a pH alto.	Moderada
Ni ²⁺	O cátion se comporta de modo semelhante ao Cu ²⁺ .	Baixa
Zn ²⁺	O cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas; forma sulfetos insolúveis.	Baixa
	A baixo pH é adsorvido fracamente, forma complexos solúveis em pH alto.	Alta

¹ Adaptada de Guilherme *et al. (apud* Zanella, 2006).

A concentração das espécies metálicas analisadas nas amostras de sedimento coletadas na Microbacia do Arroio Marrecas encontra-se na tabela 4.

Tabela 4 – Concentração (mg/kg) dos metais biodisponíveis nas amostras de sedimento

Metal	Amostras			
	1	2	3	4
Al (<i>LD = 0,10</i>)	1025,06 ± 12,49	985,60 ± 14,44	907,63 ± 5,62	1009,33 ± 16,06
Ba (<i>LD = 0,10</i>)	87,27 ± 16,08	104,24 ± 2,63	78,84 ± 3,29	156,25 ± 8,47
Cd (<i>LD = 0,01</i>)	< LD	< LD	< LD	< LD
Pb (<i>LD = 0,05</i>)	5,19 ± 0,31	3,39 ± 0,09	18,30 ± 0,30	3,18 ± 0,11
Co (<i>LD = 0,01</i>)	5,74 ± 0,24	1,67 ± 0,42	2,33 ± 0,36	6,71 ± 0,07
Cu (<i>LD = 0,01</i>)	13,96 ± 0,10	11,85 ± 0,20	14,11 ± 0,07	11,35 ± 0,08
Cr (<i>LD = 0,04</i>)	< LD	< LD	< LD	< LD
Fe (<i>LD = 0,04</i>)	3254,41 ± 8,50	2479,19 ± 13,24	2227,66 ± 43,35	3450,74 ± 37,10
Mn (<i>LD = 0,01</i>)	581,59 ± 5,50	141,16 ± 1,57	294,74 ± 2,92	807,01 ± 1,85
Ni (<i>LD = 0,05</i>)	< LD	< LD	< LD	< LD
Zn (<i>LD = 0,01</i>)	20,07 ± 0,19	14,97 ± 0,03	27,71 ± 0,42	24,83 ± 0,92

LD: limite de detecção (mg/L)

Para a avaliação das concentrações obtidas, compararam-se as mesmas com os teores apresentados por Rodrigues (1997) para o sedimento do ponto de controle do Rio Caí, que está localizado em uma região com características litológicas similares às do arroio em estudo e que se apresenta pouco impactado; para a média mundial de sedimentos; e para o folhelho médio (tabela 5). O folhelho médio é uma rocha sedimentar folheada, de granulometria finíssima, semelhante às argilas, que tem sido usada como referência em pesquisas que tratam de qualidade de sedimentos, devido ao fato destes serem constituídos majoritariamente por partículas finas (Nascimento, 2003).

Tabela 5 – Dados compilados da literatura para a concentração de metais (mg/kg) em sedimentos¹

Metal	Rio Caí (ponto controle)	Folhelho médio	Média mundial de sedimentos
Cd	0,782	0,22	0,3
Cu	52,4	39	33
Pb	32,5	23	19
Fe	37338	48000	41000
Ni	9,70	68	52
Zn	80,5	120	95
Mn	555	850	770
Cr	18	90	90
Al	107000	88000	-

¹ Adaptada de Rodrigues (1997).

Para os metais Cd, Cr e Ni, nos quatro pontos de amostragem, as concentrações situaram-se abaixo do limite de detecção. Pode-se observar que as concentrações de metais biodisponíveis de todas as amostras apresentaram-se inferiores às do folhelho médio.

Com relação às concentrações de metais para a média mundial de sedimentos, apenas o metal Mn, no ponto de amostragem 4, apresentou concentração superior (807,01 mg/kg) ao limite de 770 mg/kg.

Em comparação com os valores reportados por Rodrigues (1997), para os metais do ponto controle no Rio Caí, apenas o metal Mn, nos pontos de amostragem 1 e 4 (581,59 e 807,01 mg/kg, respectivamente), apresentou concentração superior ao reportado pela autora (555 mg/kg).

Pode-se observar que as maiores concentrações referem-se aos metais Fe (de 2227,66 a 3450,74 mg/kg), Mn (de 141,16 a 807,01 mg/kg) e Al (de 907,63 a 1025,06 mg/kg), que podem estar associadas à contribuição natural das rochas basálticas presentes no local de estudo.

O ponto de amostragem 2 é o que parece apresentar maior propensão ao acúmulo de contaminantes inorgânicos, o que acarreta em menores concentrações de metais biodisponíveis. Isso pode ser devido ao fato de que essa região apresenta a maior quantidade de silte-argila (39,06 %), maiores teores de umidade (63,44 %) e de MO (29,28 %) e menor valor de pH (4,14).

4 CONCLUSÃO

De um modo geral, os sedimentos analisados apresentam características granulométricas e físico-químicas homogêneas ao longo do curso do arroio. As características físico-químicas do sedimento coletado no ponto de amostragem 2 merecem destaque com relação às demais amostras, pois parecem indicar que essa região, além de ser favorável ao depósito de material fino, pode ser um ambiente propenso à decomposição da MO, o que faz desse ponto de amostragem um local importante do ponto de vista do acúmulo e remobilização de contaminantes no arroio em questão.

Com relação à análise de metais, apenas o metal Mn apresentou concentrações maiores às reportadas na literatura, o que pode ser atribuído à constituição geológica e à composição química e mineralógica da microbacia, na qual predominam rochas basálticas ricas em óxidos de Fe, Al e Mn. Esses resultados mostram que o Arroio Marrecas parece estar localizado em uma região com poucas interferências antrópicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERGS e ao CNPq, pelo apoio financeiro, e à pesquisadora Maria Lúcia K. Rodrigues pelo material bibliográfico fornecido.

BIBLIOGRAFIA

BAIRD, C. (2002). *Química ambiental*. 2. ed. Bookman Porto Alegre, 622 p.

- BAVER, L. D.; GARDNER, W. H.; GARDNER, W. R. (1973). *Física de suelos*. Centro Regional de Ayuda Técnica México, 529 p.
- COTRIM, M. E. B. (2006). *Avaliação da qualidade da água na Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape com vistas ao abastecimento público*. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, Universidade de São Paulo, 250 p.
- COTTA, J. A. de O. (2003). *Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR)*. Dissertação de mestrado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 130 p.
- DEPAULA, F. C. F.; MOZETO, A. A. (2001). “Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region”. *Applied Geochem.* 16, pp. 1139-1151.
- DIAS, J. A. (2004). *A análise sedimentar e o conhecimento dos sedimentos marinhos: uma introdução à oceanografia geológica*. Disponível em: <http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/e_b_Sedim.htm> Acesso em: 9 jul. 2009.
- ESTEVES, F. de A. (1998). *Fundamentos de Limnologia*. 2. ed. Interciência Rio de Janeiro – RJ, 575 p.
- GOLTERMAN, H. L. (2004). *The chemistry of phosphate and nitrogen compounds in sediments*. Kluwer Academic Publishers Nova Iorque, 251 p.
- LEITE, M. A. (2002). *Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimento do Reservatório de Salto Grande, Americana – SP*. Tese de doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 215 p.
- LEMES, M. J. de L. (2001). *Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das Bacias Hidrográficas dos rio Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo*. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, Universidade de São Paulo, 248 p.
- LIMA, M.C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D.; BARRERA, P. B. (2001). *Especiação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier*. *Química Nova* 24(6), pp. 734-742.
- MOZETO, A. A. (2006). “Coleta de sedimentos de ambientes aquáticos continentais, extração de águas intersticiais e determinação granulométrica”, in *Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce*. Ed. por Mozeto, A. A et al. São Carlos – SP: Cubo. pp. 25-36.
- NASCIMENTO, M. R. L. do. (2003). *Proposição de valores de referência para concentração de metais e metalóides em sedimentos límnicos e fluviais da bacia hidrográfica do rio Tietê, SP*. Tese de doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 142 p.

- PERCIVAL, J. B.; LINDSAY, P. J. (1997). "Measurement of physical properties of sediments", in *Manual of physico-chemical analysis of aquatic sediments*. Ed. por Mudroch, A.; Azcue, J. M. e Mudroch, P., CRC Press, Nova Iorque, pp. 20-34.
- RODRIGUES, M. L. K. (1997). *Diagnóstico da poluição por elementos-traço no sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Caí (RS)*. Dissertação de mestrado. Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 143 p.
- ROSSA, U. B. (2006). *Estimativa de calagem pelo método SMP para alguns solos do Paraná*. Dissertação de mestrado, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 150 p.
- SOARES, M. C. C.; MIZUSAKI, A. M. P.; GUERRA, T.; VIGNOL, M. L. (2004). *Análise geoquímica dos sedimentos de fundo do Arroio do Salso, Porto Alegre – RS – Brasil*. Pesquisas em Geociências 31(1), pp. 39-50.
- ZANELLO, S. (2006). *Caracterização mineralógica e avaliação dos teores de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb dos solos do entorno do aterro sanitário da Caximba em Curitiba (PR)*. Dissertação de mestrado, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 102 p.
- WETZEL, R. G. (2001). *Limnology: lake and river ecosystems*. 3. ed. Academic Press San Diego, 1006 p.