Análise de Metais em Amostras Água do rio da Região de Ribeira de Iguape

Rosane M. Kaspary, Katiane de M. Gasperin, Benone O. S. de Oliveira , Janaína de M. Domingos, Tatiele C. do C. Barbosa, Lucidalva R. de S. Nogueira, Leonardo Fraceto, André H. Rosa

Universidade Estadual Paulista, Júlio de Mesquita Filho, Sorocaba-SP, Brasil
Email: rmkaspary@gmail.com

Resumo: A água para consumo humano deve apresentar boa qualidade e não ser poluída. No entanto, esta pode ter sua composição alterada – características físicas, químicas e bacteriológicas, quando afetada por fenômenos naturais e/ou por atividades antropogênicas. Desta forma, este trabalho tem como objetivo identificar e quantificar os metais traços presentes nas amostras de águas superficiais coletadas do rio na região de Ribeira do Iguape e determinar a concentração de metais por ICP- OES em amostras de água visando identificar possíveis efeitos nocivos à saúde e ao ambiente. Assim, os metais presentes na amostra foram Al, Ba, Ca, Fe, K, Sr, onde somente o Fe apresentou concentração acima dos valores de referência.
Palavras-chave: ICP-OES; metais traços; águas superficiais.

Analysis of Metals in Samples Water from the Ribeira de Iguape River

Abstract: Water for human consumption must to be good quality and not be polluted. However, that can be the composition altered - physical, chemical and bacteriological characteristics, when affected by natural phenomen and / or by anthropogenic activities. In this way, this work aims to identify and quantify trace metals present in surface water samples collected from the river in the Ribeira do Iguape region and determine the concentration of metals by ICP-OES in water samples in order to identify possible harmful effects on health and the environment. Thus, the metals present in the sample were Al, Ba, Ca, Fe, K, Sr, where only Fe presented concentration above the reference values.
Keywords: ICP-OES; trace metals; surface water.

Introdução

A qualidade de vida de uma população está diretamente relacionada à disponibilidade e à qualidade de sua água, sendo esta, o recurso natural mais crítico e mais susceptível a impor limites ao desenvolvimento. Contudo, a água doce corresponde a pouco mais de 2,5 % do volume total desse recurso, sendo que apenas uma pequena parcela (0,27 %) se apresenta sob forma facilmente utilizável pelo homem em rios e lagos [1-2]. Sabe-se que a água para consumo humano deve apresentar boa qualidade e não ser poluída. No entanto, a água pode ter sua composição alterada – características físicas, químicas e bacteriológicas, quando afetada por fenômenos naturais e/ou por atividades antropogênicas. Neste sentido, a poluição das águas pode ocorrer principalmente por esgotos sanitários, águas residuárias industriais, lixiviação e percolação de fertilizantes e pesticidas, precipitação de efluentes atmosféricos e

inadequada disposição dos resíduos sólidos [4]. Contudo, os metais são poluentes inorgânicos se diferenciam dos demais materiais por não serem degradas naturalmente, podendo assim ser acumulados no ambiente e causar degradação em longo prazo devido a sua persistência no ecossistema. Suas fontes de emissão podem ser naturais, como intemperismo e vulcanismo, e antrópicas, tais como mineração e efluentes domésticos, agrícolas e industriais [5]. Desta forma, há risco destes metais, em ambientes aquáticos, serem incorporados na biota por meio de contato superficial, ingestão, alimentação e cadeia alimentar e consequentemente causar danos ao homem [6]. Considerando que a contaminação ambiental desconhece barreiras geográficas, atingindo mananciais e seres vivos mesmo quando gerada a quilômetros de seu ponto de detecção. Deste modo, é fundamental a responsabilização da geração de poluentes, pois estes por suas mais diferentes características, podem permanecer no ambiente afetando muitas gerações ao longo do tempo [7]. Todavia, tem-se importantes ferramentas no auxílio às análises de água, sendo a espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES) uma forte aliada às questões ambientais. Segundo Yatsuzuka [8], este equipamento consiste em uma técnica analítica que quantifica elementos, sejam metais, semimetais e/ou terras raras, nos diversos tipos de amostras. O princípio fundamental da espectrometria de emissão atômica versa na propriedade dos átomos emitirem radiação eletromagnética quando submetidos a determinadas condições.

Assim, a ionização dos elementos analisados é feita pelo plasma indutivo de argônio, onde este que pode ter a temperatura variando entre 7000 K e 10000 K, com energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos existentes, possibilitando a quantificação de uma ampla faixa de analitos [9]. Neste sentido, as análises dos metais foram realizadas por espectrometria de emissão atômica ICP da marca Agilent Technologies*, modelo 700 series*.

Objetivos: Identificar e quantificar os metais presentes nas amostras de águas superficiais coletadas do rio na região de Ribeira do Iguape e determinar a concentração de metais por ICP- OES em amostras de água visando identificar possíveis efeitos nocivos à saúde e ao ambiente.

Material e métodos

As amostras de água de rio foram previamente preparadas e digeridas no equipamento do Microondas – MARS 6 230/60, utilizando o programa EPA 3015. Posteriormente foram diluídas em ácido nítrico concentrações 2% e 5%, utilizando-se 25 mL de amostra digerida em 5 mL do ácido. Esta solução foi avolumada com água

destilada em balão volumétrico de 50 mL. Para a curva de calibração foi utilizada uma Solução Padrão Multielementar – 100 mg L^{-1} – Spersol, foram utilizadas alíquotas para as concentrações 500, 1000, 2500, 5000,7500, 10000,30000 µg L^{-1}. A curva de calibração foi analisada no equipamento ICP-EOS da marca *Agilent Technologies*, modelo 700 series. Primeiramente, analisou-se o branco com 10 repetições para o cálculo dos limites de detecção e quantificação, conforme as equações 1 e 2, respectivamente. Após a leitura do branco e das concentrações para a curva de calibração foram realizadas as leituras das amostras de água para análise de metais dissolvidos e metais totais. Lembrando que antes de iniciar as leituras o equipamento foi lavado com uma solução de ácido nítrico diluído, entre as leituras também foi realizada a limpeza do equipamento.

$$LD = \frac{3{,}3 \times DP}{CA} \quad (1)$$

Onde LD é o limite de detecção e DP o desvio padrão e CA é o coeficiente angular.

$$LQ = \frac{10 \times DP}{CA} \quad (2)$$

Onde LQ é o limite de quantificação e DP o desvio padrão e CA é o coeficiente angular.

Resultados

Os resultados das análises foram agrupados na forma de tabela para melhor compreensão da identificação e quantificação dos metais presentes na amostra de água de rio. Os metais não identificados não serão apresentados, bem como as respectivas curvas de calibração e demais cálculos estatísticos. Neste sentido a Tabela 1 apresenta a equação da curva de calibração (ER), o desvio padrão do branco (DPB), os limites de detecção (LD) e quantificação(LQ) e os valores de Metais Dissolvidos (MD) e Metais Totais (MT) para cada elemento.

Tabela 1. Resultados obtidos em ICP-EOS na análise de água de rio.

Elemento Parâmetros	Al	Ba	Ca	Fe	K	Sr
ER	y=0,922x + 381,1	y=1687x + 33067	y=210,5x + 39383	y=7,68x + 2301	y=158,4x + 87448	y=3304x + 67158
R^2	0,999	0,998	0,988	0,999	0,998	0,998
DPB	15,612	673,598	356,324	15,045	129,605	586,122
LD µgL^{-1}	50,85	1,198	5,078	5,916	2,456	0,351
LQ µgL^{-1}	169,51	3,998	16,927	19,721	8,182	1,169
MD µgL^{-1}	**68,02**	**46,22**	**2.520,35**	**383,31**	**195,52**	**3,856**
MT µgL^{-1}	**363,21**	**ND**	**2.555,8**	**884,41**	**298,18**	**5,261**

Discussão dos resultados

A resolução CONAMA nº 357/2005 [10], estabelece padrões para os valores das concentrações sugeridas de acordo com a classe que o rio está enquadrado. No entanto,

de acordo com o art. 42 “Enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas classe 2”, ainda assim, para efeito de análise comparativa foi utilizada a classe para água doce tipo 1, conforme os dados apresentados na Tabela 2, os valores foram convertidos para µg L^{-1}, pois o equipamento ICP está parametrizado para esta unidade.

Tabela 2. Limites definidos pela legislação vigente CONAMA 357/2005 [9].

Metal	Limite Conama 357/2005 (µg L^{-1})
Al (dissolvido)	100
Ba (Total)	700
Ca	*
Fe (dissolvido)	300
K	*
Sr	*

*Não definidos pela legislação vigente.

Nas análises quantificadas, o alumínio apresenta uma concentração acima do limite quando analisado os metais totais, no entanto, quando analisamos metais dissolvidos, o resultado está abaixo do limite de referência. O bário apresenta concentração dentro do limite de referência, seja para análise de metais totais ou dissolvidos. Nos elementos Ca, K e Sr, não foi possível fazer uma análise comparativa pois a norma não apresenta valores de referência. No entanto, o ferro apresentou valores de concentração bem acima dos valores indicados como referência na norma, assim, pode-se analisar como alguns dos fatores que acarretam no aumento das concentrações de ferro em corpos hídricos são devido ao carreamento de solo e processo de erosão às margens; efluentes industriais e o emprego de coagulantes de ferro nas estações de tratamento de água e efluentes.

Porém, o alumínio sendo um elemento metal abundante na crosta terrestre, pode ser inserido antrópicamente no ambiente nos processos das indústrias automobilísticas, construção civil, aeroespacial, elétrica e eletrônica, na fabricação de ligas metálicas, utensílios domésticos e embalagens para alimentos. Os compostos de alumínio também são usados como antiácidos, antiperspirantes e adstringentes. Naturalmente ocorre nos processos de deposição atmosférica do material particulado oriundo de erosão natural do solo, mineração ou atividade agrícola, gases vulcânicos e combustão de carvão [11].

A análise de metais e outros elementos poluentes, principalmente em meios aquáticos, é fundamental, visto a influencia que este meio possui para a manutenção e equilíbrio, não apenas dos seres humanos, mas de todas as espécies do planeta.

Conforme já discutido, alguns elementos possuem elevada toxicidade especialmente quando livres ou quimicamente modificados. Assim, é fundamental a análise destes elementos para que seja viável a remediação e/ou prevenção da contaminação.

Conclusões

Podemos concluir que o ICP-EOS possui uma boa sensibilidade e desta forma, pode apresentar resultados com concentrações muito pequenas, como analisado neste experimento. Ainda assim, alguns elementos não foram detectados, o que não significa que não estejam ausentes na amostra, nestes casos é recomendada uma nova análise, com a concentração da amostra, bem como dos padrões da curva de calibração.

Contudo, alguns metais foram identificados e quantificados, sendo que a maioria, com exceção da concentração de metais dissolvidos do alumínio, que apresentou um valor abaixo do limite de quantificação, os demais apresentaram valores confiáveis. Estes valores puderam então ser comparados com os valores de referência da legislação vigente para águas de rio, denominada como água doce pela norma.

Agradecimentos:

Os autores agradecem a Capes, pelo o apoio recebido pelo o desenvolvimento deste trabalho.

Referências bibliográficas

1. Magalhães, P. C. O custo da água gratuita. In: **Ciência Hoje**, v. 36, nº 211, 2004, p.45-49.
2. Shiklomanov, I. A. **World Water Resources** – A New Appraisal and Assessment for the 21st Century. Paris:– UNESCO, 1998.
3. GALINDO, E. F.. **A intersetorialidade como requisito para construção de uma Cidade Saudável: política de Saneamento e de Saúde no Recife (gestão 2001-2004) - Estudo de Caso**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Urbano). Recife, UFPE, 2004.
4. Studart, T.; CAMPOS, N. **Gestão das Águas. Princípios e práticas**. 2 ed. Porto Alegre.ABRH, 2003.
5. Santos, S. *et al* (Org.). **Meio Ambiente e Sustentabilidade:** Poluição aquática. Porto Alegre: Bookman, 2012.
6. Castro CM et al.Plantio direto, adubação verde e suplementação com esterco de aves na produção orgânica de berinjela. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 40:495- 502
7. Amarante JR, O. P. et al.. Biodegradação de poluentes orgânicos e biorremediação de águas e solo contaminados. In: ***Poluentes Orgânicos*** [S.l: s.n.], 2006.
8. Rebeca Yatsuzuka, disponível em: http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=13, acesso em 25 de maio de 2017.
9. JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Blackie & Son Ltd.: Nova Iorque, 1992
10. BRASIL. **Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005.** Diário Oficial da União, Brasília, DF, n.53, 18 de março de 2005. Seção1,p.58-63.
11. CETESB (São Paulo). Alumínio. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/aluminio.pdf. Acesso em: 21 Maio de 2017.