



# XIII ENCONTRO DE RECURSOS HÍDRICOS EM SERGIPE

## METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS COLETADOS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JAPARATUBA/SE: UMA AVALIAÇÃO UTILIZANDO ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Ailton S. da Silva <sup>1</sup>; Elisânia K.B. Fonseca <sup>2</sup>; Silvânio S. L. da Costa<sup>3</sup>, Carlos A. B. Garcia <sup>4</sup>& Elisangela de A. Passos <sup>5</sup>

**RESUMO:** A Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba (BHRJ) é um importante recurso hídrico do estado de Sergipe, com uma área geográfica de 1.700 Km², equivalente a 7, 5% do território estadual, abrangendo dezoito município e abastecendo cerca120 mil habitantes. Este estudo objetivou determinar e avaliar a distribuição dos metais Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe e Mn em vinte amostras de sedimentos superficiais coletados ao longo da bacia. O método de extração mostrou-se preciso e exato. As concentrações dos metais apresentaram uma grande faixa de variação nos valores obtidos pela técnica de espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Dentre os pontos analisados, dois pontos se assemelham aos estudos anteriormente realizado por Alves *et al.*, 2000 e a pesquisa desenvolvida por Reis (2010), onde ocorreu uma redução dos teores de alguns metais. A aplicação da análise de componentes principais (PCA) sugeriu característica geoquímica similar entre os pontos: P<sub>1</sub>, P<sub>4</sub>, P<sub>7</sub> - P<sub>9</sub>, P<sub>11</sub>, P<sub>14</sub> - P<sub>20</sub> (Grupo I), e para os pontos: (P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>5</sub>, P<sub>6</sub>, P<sub>10</sub>, P<sub>12</sub>, e P<sub>13</sub> (Grupo II).

Palavras-chave: Sedimentos. Contribuição Antropogênica.

- $1) \, Mestre \, em \, qu\'imica, \, Universidade \, Federal \, de \, Sergipe. \, e-mail: \, ailtonufal@gmail.com$
- 2) Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe. e-mail elisaniakelly@gmail.co
- 3) Químico e pesquisador, Universidade F. de Sergipe. e-mail: silvanioslc@gmail.com
- 4) Professor do Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe. e-mail: carlosabgarcia@gmail.com
- 5) Professora do Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe. e-mail: elisapassos@gmail.com

# 1- INTRODUÇÃO

Os corpos hídricos são considerados importantes recursos naturais, por assegurarem a existência dos seres vivos no planeta, são fundamentais para diversos fins, tais como: atividades domésticas, produções agrícolas e industriais, geração de energia, prática de navegação, pesca e também como meio de equilíbrio entre a fauna e a flora, Uchoa *et al.*, (2014). Mediante o exposto, a população ribeirinha devem promover ações voltadas para o ambiente aquático, como estratégias de sustentabilidade que se integram nos aspectos ambientais, econômicos e sociais, Babu *et al.*, (2016).

Vale ressaltar, a importância da conservação e manutenção dos lagos, barragens e bacias hidrográficas, devido a sua importância para o crescimento socioeconômico do Brasil, que apresenta uma extensa rede hidrográfica, a qual enfrenta vários problemas como: assoreamento dos corpos hídricos, alterações da paisagem ciliar, degradação das áreas protegidas, contaminações do solo, e efluentes, Silva *et al.* (2012). Pois de todos os contaminantes que atingem um sistema aquático, os elementos traço, em elevadas teores, devem ser vistos com maior preocupação, principalmente por serem elementos não degradáveis, que permanecem por um longo tempo nesse ambiente, atingindo toda a cadeia trófica, Passos *et al.*, (2010); Pena *et al.*, (2018) e Alves *et al.*, (2018).

Essas contaminações, quando liberadas nos corpos hídricos, são transportadas em forma de partículas, e quando não conseguem manter sua velocidade, armazenam-se no ambiente aquático em forma de sedimentos, cobrindo o fundo dos rios, lagos, barragens, reservatórios, estuários e oceano. Sobretudo são formados por partículas inorgânicas, orgânicas e biológicas, que atuam como





identificadora dos compostos químicos e biológicos para avaliação de contaminações no corpo hídrico, Silva *et al.*, (2012); Passos *et al.*, (2010).

Nesse sentido, o presente trabalho buscou estudar a BHRJ, situada na região nordeste do Brasil, em Sergipe, tendo aproximadamente 92 km de extensão, uma área de 1.700 km², é importância para população sergipana, banhando dezoito municípios, com abastecimento público de água, onde estão localizadas as principais indústrias do estado de Sergipe, além da utilização d'água para irrigação pela população ribeirinha, Reis (2010); Araújo *et al.*, (2008).

É oportuno destacar que nessa área há os detrimentos na bacia, tais como degradação de matas ciliares, seca da nascente, crescimento urbano a margem da bacia, práticas do turismo no Rio do Prata, plantios e queimadas de cana-de-açúcar e a fábricas de fertilizantes. Vale destacar que estudos prévios realizados por Alves *et al.*, (2000) e Reis (2010) mostraram que essas influências antropogênicas vem afetando a qualidade ambiental da região de estudo.

As amostras de sedimentos da bacia do rio Japaratuba foram analisadas por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), com a finalidade de analisar os procedimentos estatísticos, calculou-se análise de componentes principais (PCA), esse recurso foi utilizado para elucidar a origem das relações comportamentais comuns entre os metais traço estudados. Ante o exposto, este trabalho objetiva analisar a distribuição dos metais Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em vinte pontos de coleta em sedimentos superficiais na bacia hidrográfica do rio Japaratuba/Sergipe.

## 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 - Área de estudo e amostragem do sedimento

A BHRJ apresenta clima tropical com temperatura média de 25 °C e uma precipitação média anual 1270 mm, seus principais afluentes são os rios Lagartixo, Siriri, e Cancela, além do Riacho do Prato. Destacam-se atividades relacionadas à extração de petróleo, mineração, produção de cerâmica, cultura da cana de açúcar, atividades ligadas à agropecuária, turismo e pesca, Reis (2010).



Figura 1- Localização da bacia hidrográfica do rio Japaratuba e pontos de coleta de amostras de sedimentos superficial.

As amostras de sedimentos foram coletadas em janeiro de 2015, em vinte pontos, distribuídos ao longo da BHRJ. Utilizando um amostrador de núcleo composto de butirato de acetato de celulose, a uma distância de 2 a 3 m da margem ribeirinha e profundidade de 0 a 30 cm, Alves *et al.* (2000). No qual os primeiros cinco centímetros foram transferidos para frascos de polipropileno e armazenados sob refrigeração até o processamento, que consiste em: (i) secagem em estufa a 40 °C por 24 h, (ii) peneiramento em malha de Nylon com espessura (< 2,0 mm) até a homogeneização e armazenada em recipientes plásticos até as extrações serem realizadas, Passos *et al.*, (2010).

Foram utilizados reagentes de grau de pureza analítico e as soluções foram preparadas com água ultrapura (18 de  $M\Omega cm^{-1}$  Millipore Milli-Q). Todos os utensílios de vidro e plásticos foram lavados com 10% (v/v) de ácido nítrico por 48h e após lavado com água ultrapura antes de utilizar, Reis (2010); Passos *et al.*, (2010); Alves *et al.*, (2000)





#### 2.2 – Análise dos metais

Foi pesado aproximadamente 0,6 g de sedimento previamente seco e transferido para reatores de politetrafluoretileno. Posteriormente, foram adicionados 4 mL de HNO<sub>3</sub> 65% e 2 mL de HCl 37%. Com os reatores ainda abertos, o sistema foi aquecido a 60 °C por 15 minutos, utilizando bloco digestor. Logo após, foram adicionadas 4 mL de HF 48%, e em seguida, com os reatores fechados, a temperatura do sistema foi elevada para 140 °C por 2 horas. Após o resfriamento, eles foram abertos e a temperatura foi ajustada para 210 °C, até a secagem total. À dissolução do resíduo, foram adicionados 10 mL de solução de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, as amostras foram filtradas e o volume completado para 50 mL com água ultrapura, Passos *et al.* (2010); Alves *et al.* (2000).

Tais soluções foram mantidas em frascos de polietileno, para determinação por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS - Shimadzu AA-7000); o método de curva de calibração foi usado à quantificação de metais selecionados, e os extratos foram diluídos sempre que necessário. Todas as análises foram realizadas em triplicata,

A solução padrão multielementar 1000 mg L<sup>-1</sup> foram preparadas a partir de frascos padrão (Tritisol, Merck), contendo 1.000±0.002g de metal. Para fins de controle de qualidade usou-se o material de referência certificado de sedimento marinho (MRC) (NCS DC 75304(T)/CNACIS/China) e o material de referência de sedimento de lago (MR) do (LKSD-1/CCNRP/Canadá). Os resultados mostrou que as recuperações dos metais dos MRCs estavam entre 83-118%, indicando a eficiência do método foi satisfatório, sobretudo tratando da complexa da matriz de sedimentos, Reis (2010).

#### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse trabalho, os resultados apresentados na Tabela 1, mostram que as concentrações mais altas, foram encontradas no ponto  $P_{18}$  com 57,22 para Cr; 33,73 para Cu; 56,44 para Ni; 37,51 para Pb; 85,93 para Zn, (em  $\mu$ g g<sup>-1</sup>).

**Tabela 1.** Médias dos teores totais dos metais e C.O nos sedimentos BHRJ (média± desvio padrão, n=3)

Pontos	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Al	C.O
de coleta	μg g <sup>-1</sup>	%	%	%					
$\mathbf{P}_1$	41,73	6,97	9,44	18,95	22,59	166,26	6,89	6,75	0,44
P <sub>2</sub>	11,43	6,51	16,22	17,19	20,94	65,28	4,50	2,33	0,52
P <sub>3</sub>	24,28	5,27	17,69	21,28	32,49	82,72	3,61	2,71	0,47
P <sub>4</sub>	21,72	7,56	20,34	20,72	21,87	149,4	6,31	3,46	0,53
P <sub>5</sub>	48,03	23,20	42,59	26,03	67,06	62,60	7,89	7,87	0,52
$P_6$	38,28	24,83	39,64	26,72	57,86	91,44	7,67	3,81	0,53
P <sub>7</sub>	24,89	10,55	24,12	26,07	25,35	162,13	6,97	3,58	0,56
P <sub>8</sub>	47,85	14,93	40,51	31,39	47,98	177,07	7,57	7,52	0,70
P <sub>9</sub>	24,00	8,04	21,31	25,75	20,00	157,5	6,15	4,37	0,68
P <sub>10</sub>	23,34	11,53	23,48	30,44	37,63	46,16	6,98	1,91	0,40
P <sub>11</sub>	39,43	21,42	45,45	27,93	43,60	159,3	7,20	3,51	0,62
P <sub>12</sub>	40,40	12,57	34,54	33,54	43,49	53,84	7,19	5,46	0,52
P <sub>13</sub>	34,50	10,74	19,57	30,20	23,00	64,48	7,50	1,71	0,69
P <sub>14</sub>	19,24	7,10	21,29	30,83	20,37	220,2	4,90	1,05	0,61
P <sub>15</sub>	39,16	19,11	42,51	31,31	68,90	166,89	7,35	7,61	0,30
P <sub>16</sub>	50,05	11,65	33,24	31,72	42,68	139,30	7,02	4,48	0,52
P <sub>17</sub>	36,93	9,36	27,89	32,19	34,56	157,64	5,34	2,84	0,19
P <sub>18</sub>	57,22	33,73	56,44	37,51	85,93	172,84	7,69	4,32	0,25
P <sub>19</sub>	28,24	6,06	24,67	32,07	14,41	179,21	6,49	2,33	0,25
P <sub>20</sub>	40,39	9,62	30,08	31,65	27,26	134,67	7,08	3,19	0,13





O ponto P<sub>18</sub> está localizado no município Rosário do Catete/SE mais especificamente no rio Siriri. Do mesmo modo, os pontos P<sub>5</sub>, P<sub>6</sub> e P<sub>15</sub> apresentaram teores elevados, os quais estão localizados, respectivamente, nos seguintes municípios: Carmópolis, Nossa Senhora das Dores e Rosário do Catete. Sugere-se que essas elevadas concentrações estão associadas às práticas antropogênicas, oriundas das atividades de mineração, cultura da cana-de-açúcar, extração de petróleo, efluentes urbanos e prática de agroindústria. Vale salientar que na extração total é informada a estocagem dos metais e, portanto, não pode ser associada à toxidade desses elementos, Reis (2010).

Em contrapartida, percebe-se também na Tabela 1 uma atenuação gradativa nas concentrações dos metais encontrados nos pontos P<sub>1</sub> e P<sub>2</sub>, os quais estão localizados no município de Pirambu-SE no leito do rio Japaratuba (foz). Esse fato pode estar associado ao processo hidrodinâmico, o qual influencia na sedimentação do estuário pelos movimentos das correntes d'água (foz do rio e marés), cuja velocidade dos fluxos e refluxos age de maneira determinante na formação das frações finas. Portanto, nestes pontos (estuário) predominam a fração arenosa nos sedimentos, o que não favorece a retenção dos metais nessa área, Reis (2010); Passos *et al.*, (2010); Alves *et al.*, (2000).

Na coleta realizada na BHRJ, em trecho que compreende o município de Carmópolis, dentre os vinte pontos analisados, dois pontos P<sub>5</sub> e P<sub>6</sub> se assemelham a um estudo realizado por Alves *et al.*, 2000, e outra pesquisa desenvolvida por Reis (2010), foram determinadas os teores de elementos traço similar ao presente estudo.

Analisando as Figuras 2a e 2b percebe-se a redução dos teores de Cu, Pb e Zn, no sugerindo a ocorrência do processo de lixiviamento no corpo hídrico. Segundo Alves *et al.*, 2000; Reis (2010), por não haver mais a liberação de água produzida nesse sistema hídrico, originária da extração de petróleo na região. Em contrapartida, houve um acrescimento nos teores de Cr e Ni, pode estar associado aos efluentes irregulares e agroindústria. Destaca-se que não houve análise de Cr para trabalho de Alves *et al.*, 2000.

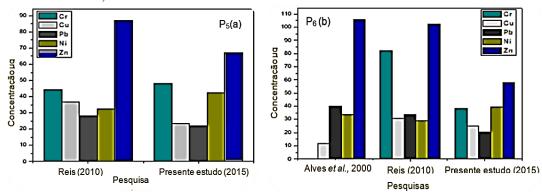


Figura 2- Comparativos entre pesquisas realizadas na área de estudo e o presente trabalho

#### 3.1 - Análise quimiométrica

Uma ferramenta utilizada para verificar a distribuição dos metais traço, no presente estudo, foi à técnica quimiométrica a análise de componentes principais (PCA).

Para identificar grupos de elementos com procedimentos semelhantes e o comportamento geral dos dados sobretudo objetiva explicar a variância de dados muito amplos, reduzindo a base de dados para um número menor, Costa *et al.*, (2013). Possibilitou-se analisar vinte pontos de coleta na BHRJ, envolvendo variáveis dos teores de oito metais Fe, Mn, Al, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn. Foi realizado o autoescalonamento nas colunas da matriz de dados, para que a nova variável tivesse média nula e variância unitária, de modo que as influências relativas das diferentes variáveis sobre o modelo fossem independentes das unidades dessas variáveis, Passos *et al.*, (2010).

Na Tabela 2, percebe-se os pesos para as PC1 e PC2 e foram considerados significativos apenas os valores de peso, em módulo, acima de 0,60, com intervalo de confiança ao nível de 95 %.





A PCA reduziu as das variáveis, onde as duas primeiras, PC1 e PC2, são suficientes para explicar 72,76% da variância total do conjunto de dados. A PC1 representa 58,84% da variância elucidada e constitui-se, basicamente, dos valores de maiores pesos negativos para Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Al. A PC2, com 13,92% da variância total, como peso positivo para Mn, provocando o deslocamento dos pontos no sentido positivo da PC2, quanto maior esse deslocamento, maior e a contração desse metal.

Na Figura 3 está representado o gráfico de escores de PC1 x PC2 para a concentração dos metais nos sedimentos, percebe-se ainda na Figura 3 que a PCA separou distintamente os pontos de coletas em dois grupos. O Grupo I é constituído por um maior número de pontos de coleta: (P<sub>1</sub>, P<sub>4</sub>, P<sub>7</sub> - P<sub>9</sub>, P<sub>11</sub>, P<sub>14</sub> - P<sub>20</sub>), sendo influenciado pelo Mn na PC2. Em contrapartida, o Grupo II (P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>5</sub>, P<sub>6</sub>, P<sub>10</sub>, P<sub>12</sub> e P<sub>13</sub>) está distribuído na região com escores negativos, indicando a não influência do Mn nessas amostras; sendo, portanto, influenciados por: Cr, Cu, Ni, Pb e Zn com escores negativos > 0,60 da PC1; conforme a Tabela 2 e a Figura 3.

Tabela 2. Pesos das variáveis extraídas das componentes principais

Variável	PC1	PC2
Cr	-0.87	0.04
Cu	-0.89	-0.15
Ni	-0.92	0.06
Pb	-0.62	0.42
Zn	-0.93	-0.14
Mn	-0.07	0.92
Fe	-0.78	-0.12
Al	-0.63	-0.11
Variância total	58,84	13,92
(%)		
Variância		72,76
cumulativa (%)		

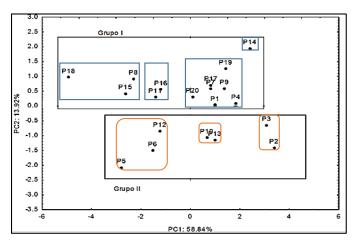


Figura 3- Escores das duas primeiras componentes para o teor

Analisando a Tabela 2 e Figura 3, no Grupo I em geral foram encontradas as menores concentrações de metais, sugerindo que não houve interferências significativas do homem, exceto para os pontos  $P_{15}$  e  $P_{18}$ , que estão inseridos em uma área de lançamento de efluentes urbanos e indústrias, como também, cultura da cana-de-açúcar e criação bovina. Enquanto que, os pontos  $P_{11}$  e  $P_{16}$  são característicos de nascentes<sup>5, 6</sup>. Observa-se no Grupo II, os pontos  $P_{10}$  e  $P_{13}$ , não ou pouco, sofrem ação antrópica, e os pontos  $P_2$  e  $P_3$  apresentam características de região estuarina. Os pontos  $P_5$ ,  $P_6$  e  $P_{12}$  estão localizados na região das principais indústrias do estado de Sergipe. Além disso, há o cultivo de cana-de-açúcar e outras atividades agrícolas.

## 4 - CONCLUSÕES

As concentrações dos metais, nas amostras de sedimentos da BHRJ, apresentaram uma grande faixa de variação, com as menores concentrações nos pontos  $P_1$  e  $P_2$ , onde os sedimentos são arenosos, dificultando a retenção dos metais. Em contrapartida, os maiores teores dos metais ocorreram nos pontos:  $P_5$ ,  $P_6$ ,  $P_{15}$  e  $P_{18}$ , em área de maior influência do aporte antropogênico sofrido pela BHRJ.

A PCA indicou a formação de dois grupos distintos, os quais foram influenciados principalmente pelo elevado escore do Mn na PC2. O outro grupo caracteriza-se principalmente pelos pontos que apresentaram melhores escores para os outros elementos analisados.

Diante dos resultados apresentados esse trabalho satisfaz os objetivos, constatando que a bacia do rio Japaratuba está sujeita à ações antrópicas, principalmente em regiões adjacentes a áreas de





aporte de efluentes urbanos e agroindustriais irregulares. Ainda assim, comparando-se os resultados desse trabalho, com outras pesquisas na área de estudo, é plausível destacar que essas ações vêm sendo atenuadas com o passar do tempo.

#### **AGRADECIMENTOS**

#### Os autores agradecem:

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de pesquisa de mestrado para A. S. da Silva, a Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC), pelo suporte financeiro (Processo 019.203.01131/2011-4) e pela concessão de bolsa de pesquisa de mestrado para E.K.B. Fonseca, e o Instituto Tecnológico e de Pesquisa do Estado de Sergipe (ITPS) pelo suporte técnico deste estudo.

## REFERÊNCIA

- ALVES, J. P. H.; OLIVEIRA, A.; P. C.; MELO, R. P. A. (2000). Cadernos UFS Química e Meio Ambiente, São Cristovão-SE. 3, 21-33.
- ARAÚJO, S. S. (2008) Conflitos Sócio-Ambientais Relacionados ao Uso da Água Outorgada da Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba-SE. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE.
- BABU, K. J.; SREEKUMAR, S.; ASLAM, A. (2016). Implication of Drainage Basin Parameters of a Tropical River Basin of South India. *Appl Water Sci.* 6, 67-75
- COSTA, S. S. L.; LIMA PEREIRA, A. C.; PASSOS, E.A.; ALVES, H, J. DO P.; GARCIA, C. A.; OLIVEIRA, A. R. G. (2013) Multivariate optimization of an analytical method for the analysis of dog and cat foods by ICP OES. Talanta, 108, 157–164.
- PENA, RODOLFO F. ALVES. Bacia Hidrográfica Brasil Escola.Disponível https://brasilescola.uol.com.br/bacia, hidrografica.ht. Acesso em 15 de novembro de 2018.
- PASSOS, E. A.; ALVES, J. C.; SANTOS, I. S.; ALVES, J. P. H.; GARCIA, C. A. B.: SPINOLA C. A. C. (2010). Assessment of Trace Metals Contamination in Estuarine Sediments Using a Sequential Extraction Technique and Principal Component Analysis. *J. Microchem.* 96, 50–57.
- REIS, J. O. M. (2011). Avaliação da Matéria Orgânica e Metais Pesados em Sedimentos do Rio Japaratuba-SE, Após a Retirada do Efluente de Água, Dissertação de mestrado, PPGQ, Universidade Federal de Sergipe São Cristóvão-SE.
- SANTOS, C. A. (2014)Indicadores da Gestão Ambiental dos Municípios da Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba. Dissertação, Mestrado, PRODEMA Universidade Federal de Sergipe São Cristóvão/SE.
- SILVA, A. F.; LIMA, G. R.; ALVES, J. C.; SANTOS, S. H.; GARCIA, C. A.; ALVES, J. P. H.; ARAUJO, R. G.; PASSOS, E. A. (2012). Evaluation of Trace Metal Levels in Surface Sediments of the Sergipe River Hydrographic Basin, Northeast Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* 9, 1669-1679.
- UCHOA, S. B. B.; SILVA, A. S.; SILVA, P. B. B. (2014). Mapeamento das Patentes de Complexação de Metais Pesados por Meio de Substâncias Húmicas em Estação de Tratamentos de Águas. *Cad de Prospecção*. 7, 178.