



## **Caracterização Física de Amostras de Sedimentos do Rio Barigüi, Região Metropolitana de Curitiba-PR**

**Paulo Roberto Bairros da Silva<sup>1</sup>, Cleyton Nascimento Makara<sup>2</sup>, Danielle Schnitzler<sup>3</sup>, Cristiano Poletto<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> USP/UFSM (paulo\_bairros@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> UTFPR (cleyton186@hotmail.com)

<sup>3</sup> UTFPR (daniellec@utfpr.edu.br)

<sup>4</sup> UFRGS (cristiano.poletto@ufrgs.br)

### **Resumo**

Os sedimentos são um importante componente dos ecossistemas aquáticos. No passado, foram considerados um sumidouro para nutrientes e contaminantes ambientais. Atualmente, sabe-se que existe um equilíbrio dinâmico na interface entre o sedimento e a coluna de água. Desta forma, os sedimentos podem representar uma fonte de nutrientes e contaminantes, tanto para a coluna de água, quanto para uma variedade de organismos. Podem, portanto, representar um potencial latente de degradação continuada, mesmo que a coluna de água e a própria biota não apresentem concentrações acima daquelas estabelecidas pelas legislações vigentes, referentes à qualidade de águas. A remobilização de espécies associadas aos sedimentos é uma função complexa influenciada por fatores como granulometria e a presença de matéria orgânica, entre outros. Nesse contexto, este estudo caracterizou amostras de sedimentos do Rio Barigüi, região metropolitana de Curitiba-PR, quanto às frações granulométricas, umidade (%) e caracterizou-se a matéria orgânica por meio de análises térmicas.

*Palavras-chave:* Sedimentos, Análises Térmicas, Matéria Orgânica.

*Área Temática:* Tema 11 – Recursos Hídricos.

## **Physics Characterization of Sediment Samples of the Rio Barigüi, metropolitan region of Curitiba-PR**

### **Abstract**

*The sediments are an important component of aquatic ecosystems. In the past, they were considered a sink for nutrients and environmental contaminants. Currently, it is known that there is a dynamic equilibrium at the interface between the sediment and the water column. Thus, the pellets may represent a source of nutrients and contaminants, both the water column as well as for a variety of organisms. May therefore represent a latent potential for continued degradation, even though the water column and the very biota do not show concentrations above those established by current legislation, relating to water quality. The remobilization of species associated with sediment is a complex function influenced by factors such as particle size and the presence of organic matter, among others. In this context, this study characterized the Barigüi River sediment samples, metropolitan region of Curitiba-PR, for the size fractions, moisture (%) and was characterized organic matter by means of thermal analysis.*

*Key-Words:* Sediments, Thermal Analysis, Organic Matter.

*Theme Area:* Theme 11 – Water Resources



## 1 Introdução

Sedimentos são matrizes ambientais complexas, multielementares, de estrutura granular e porosos formados por frações: sólidas (orgânicas e inorgânicas), líquidas (água intersticial) e gasosas (MOZETO & ZAGATTO, 2008). Os sedimentos destacam-se como compartimentos ativos, capazes de armazenar, concentrar e intercambiar espécies químicas com a coluna d'água de ecossistemas aquáticos influenciando sua qualidade (FAGNANI *et al.*, 2011).

Os sedimentos são considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido sua possível atuação como estressor ambiental (BURTON & JOHNSTON, 2010). Estudos na área ambiental têm demonstrado a associação de poluentes a sedimentos presentes nos corpos d'água de modo a interferir nos ecossistemas aquáticos causando efeitos deletérios sobre as comunidades (MARTÍNES & POLETO, 2014).

A resuspensão de elementos dos sedimentos para a coluna de água é independente da sua abundância e depende de uma complexa combinação de fatores como granulometria, solubilidade, alterações de pH, mudanças no potencial redox, presença de carbonatos e da suscetibilidade dos compostos para serem complexados em matéria orgânica (FROEHNER & MARTINS, 2008). Embora constituam uma parte essencial e dinâmica das bacias hidrográficas, os sedimentos podem causar problemas de ordem física (instabilidade da calha fluvial, assoreamento e inundações) e química (transferência de poluentes e nutrientes) nos corpos d'água (POLETO & MARTÍNES, 2010).

Mesmo quando cessadas as atividades impactantes em um determinado manancial, os sedimentos deste podem continuar exportando contaminantes para a coluna d'água por um longo período de tempo (FAGNANI *et al.*, 2011; BURTON & JOHNSTON, 2010). A poluição dos sedimentos por espécies químicas em bacias urbanas é reconhecida como um dos problemas mais desafiadores para as agências ambientais, já que estes são facilmente acumulados nas frações finas ( $< 63 \mu\text{m}$ ) e transportados para regiões à jusante do sistema hídrico (MARTÍNEZ & POLETO, 2014; MOZETO & ZAGATTO, 2008).

A reatividade das espécies químicas inorgânicas nos sedimentos será tanto maior quanto mais fina forem as partículas que o compõe, isto é, quanto maior a área superficial (MOZETO & ZAGATTO, 2008). Nessa perspectiva as frações finas que compõe os sedimentos possuem maior potencial deletério como agentes toxicantes (BURTON & JOHNSTON, 2010).

A Resolução 344 de 2004 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) adota a classificação granulométrica de sedimentos proposta por Wentworth em 1922, que classifica os sedimentos em Areia, Silte e Argila (BRASIL, 2012). O teor de umidade de amostras de sedimentos indica a presença de substâncias higroscópicas, sendo que valores elevados estão geralmente associados a sedimentos finos (silte e argila), resultando em uma maior possibilidade de retenção de matéria orgânica, nutrientes e contaminantes, presentes na bacia de drenagem e que potencialmente tenham atingido essa matriz.

Informações sobre o comportamento da matéria orgânica presente nas frações finas dos sedimentos podem ser obtidas pela análise térmica, que representa um conjunto de técnicas que envolvem a medição de propriedades físicas de materiais capazes de sofrer variações em função da temperatura e fornecem (CAPEL *et al.*, 2006). A Análise Termogravimétrica (TGA) tem sido empregada na distinção da matéria orgânica lábil devido à perda de massa ocasionada pelo aquecimento da matriz em faixas específicas de temperatura (CAPEL *et al.*, 2006); já a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) fornece resultados relativos aos processos de fluxo de energia sobre a matriz, diferenciando processos



endotérmicos relacionados com a decomposição da matéria orgânica e com a quebra de ligações do carbono (CAPEL *et al.*, 2006; PLANTE *et al.*, 2005).

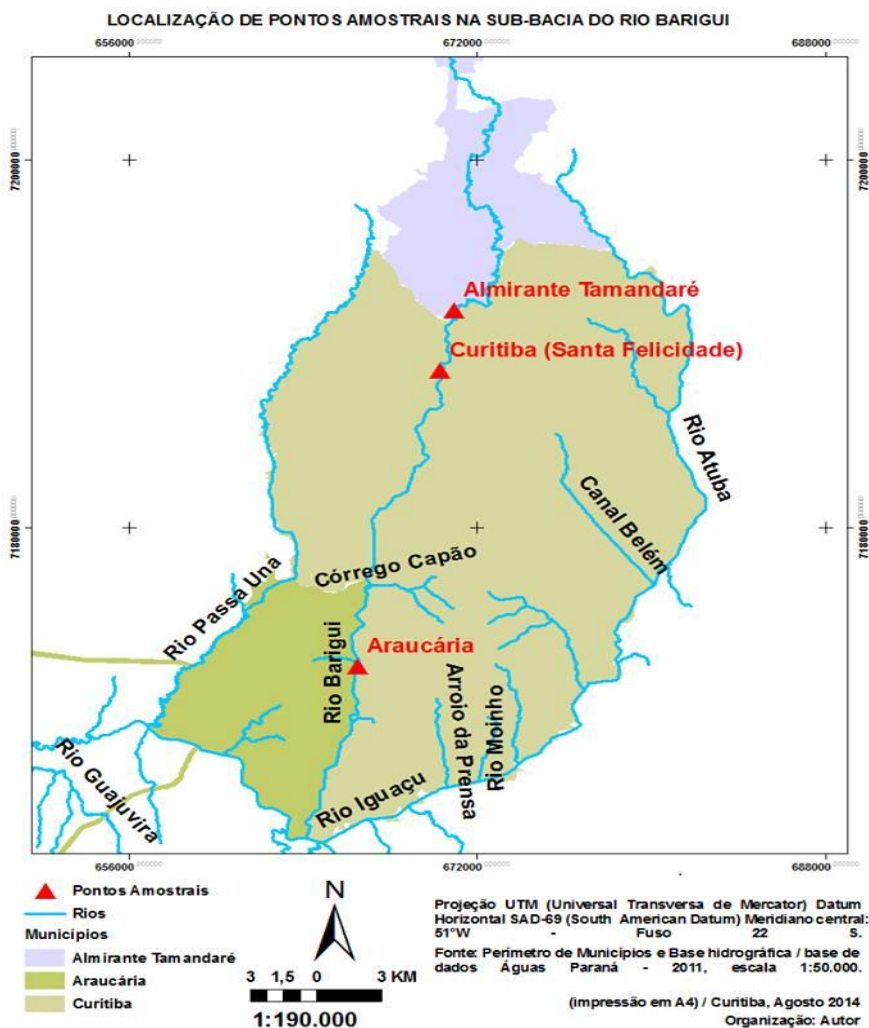
Nesse contexto, este estudo avaliou-se amostras de sedimentos do Rio Barigüi, região metropolitana de Curitiba-PR, quanto às frações granulométricas, determinou-se a umidade (%) e caracterizou-se a matéria orgânica por meio de Análise Térmica (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial).

## 2 Metodologia

### 2.1 Área de estudo

A sub-bacia hidrográfica do rio Barigüi localiza-se na região metropolitana de Curitiba, Estado do Paraná, sul do Brasil. Possui uma área de 279 km<sup>2</sup>, com 66 km de extensão, cruzando os limites dos municípios de Almirante Tamandaré (AT), onde se encontra sua nascente Curitiba, bairro de Santa Felicidade (SF), e Araucária (A), onde se encontra sua foz (SEMA 2013; IAP 2009). A Figura 1 apresenta a sub-bacia do rio Barigüi - PR e as indicações das estações amostrais das coletas de água e sedimentos superficiais.

**Figura 1:** Localização geográfica dos pontos amostrais de Araucária (A); Santa Felicidade (SF); Almirante Tamandaré (AT) e limites da área de estudo na sub-bacia do rio Barigüi.





A ocupação da região a montante da sub-bacia, no município de Almirante Tamandaré (25° 22' 49,5" S e 49° 18' 03,7" W), é preponderantemente rural, mas ocorrem núcleos urbanos pequenos e dispersos. A parte média da sub-bacia, no município de Curitiba, localizada no bairro de Santa Felicidade (25° 24' 37,4" S e 49° 18' 24,7" W), foi escolhida por ser uma região de densidade de alta ocupação urbana, com vários estabelecimentos comerciais e serviços.

A região a jusante, no município de Araucária (25° 33' 20,56" S e 49° 20' 32,70" W) tem predomínio do uso industrial e é onde está localizada a Cidade Industrial de Curitiba (CIC), parte da Cidade Industrial de Araucária (CIAR) e a Refinaria da Petrobrás (REPAR). Somado a isto, as zonas indústrias atraíram várias ocupações regulares e irregulares, pequenas metalúrgicas e empresas prestadoras de serviço (SEMA, 2013; IAP, 2009; FROEHNER & MARTINS, 2008).

## 2.2 Amostragem e preservação de amostras

Amostras de sedimentos superficiais foram coletadas segundo protocolos de técnicas limpas, nos pontos amostrais utilizando uma draga Petersen; armazenadas em sacos duplos de polipropileno, identificadas com etiquetas e preservadas em caixa térmica refrigerada até a chegada ao laboratório (CETESB, 2011). Os procedimentos de coleta respeitaram a representatividade da região, com amostragem na seção transversal do rio (margens e centro) e posterior formação de amostras compostas homogeneizadas em bandejas de polipropileno com auxílio de espátulas plásticas no laboratório.

## 2.3 Frações granulométricas das amostras de sedimentos

A preparação para separação das frações granulométricas (triplicata) seguiu protocolo de secagem de 0,2 kg de amostra em estufa de circulação de ar a 50°C de temperatura, por um período de 48 horas. Após este período, as amostras foram desagregadas com o auxílio de grau e pistilo e fracionadas em sistema de agitação eletromagnético (60 Hz, 15 minutos) com malhas de peneiras de diferentes dimensões (250, 150, 106, 53, 45, 38 µm).

## 2.4 Umidade (%) das Amostras de Sedimentos

O teor de umidade associado aos sedimentos foi determinado por técnica gravimétrica, onde uma massa de 50 g das amostras de sedimento foi aferida sobre cadinhos em balança analítica. Após a pesagem foi encaminhado para a etapa de secagem em estufa de circulação, a 105°C por 24 horas.

As amostras foram retiradas da estufa e depositadas em dissecador contendo sílica em gel até atingirem a temperatura ambiente, sendo sua massa novamente determinada na balança analítica até massa constante (triplicata). Assim o teor de umidade pode ser calculado pela expressão:

$$u(\%) = \left( \frac{m_1 - m_2}{m_2} \right) \times 100$$

onde  $m_1$  é a massa de sedimento úmida e  $m_2$  a massa do sedimento seco.

## 2.5 Análise Térmica

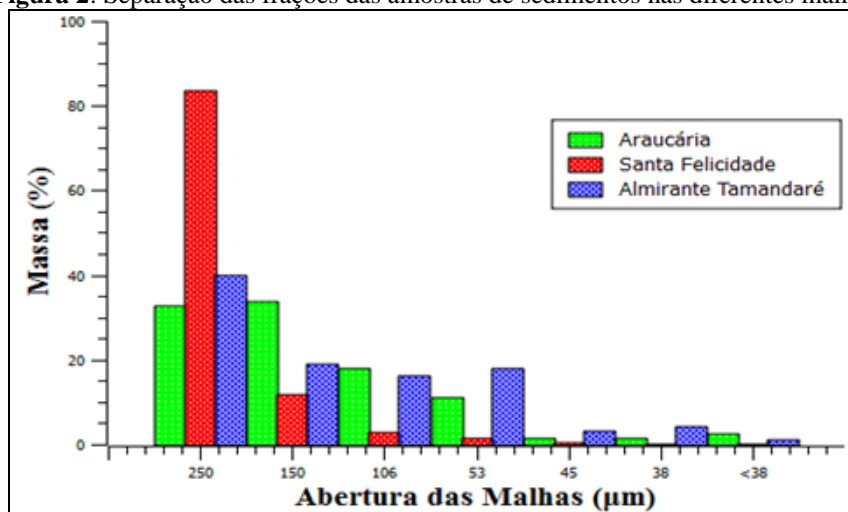
As análises Térmicas (TGA/DSC) foram realizadas em equipamento simultâneo marca Netzsch (modelo STA 449 F3 Jupiter), com faixa de temperatura de 30 a 1200°C, taxa de aquecimento de 20 K/min e atmosfera de nitrogênio sobre 1 grama de amostra.



### 3 Resultados

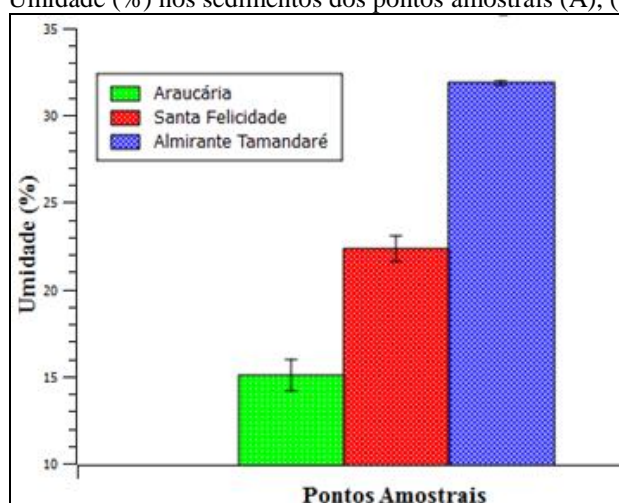
A separação das frações dos sedimentos do rio Barigüi oriundos dos pontos amostrais de Araucária (A), Santa Felicidade (SF) e Almirante Tamandaré (AT) em diferentes malhas granulométricas é apresentada na Figura 2. Na imagem destaca-se o predomínio de frações  $\geq 250 \mu\text{m}$ , correspondentes a frações areia sob as demais nos distintos pontos amostrais e somado a isso, pode-se destacar o ponto amostral (SF) as frações granulométricas de maior dimensão em relação à malha  $250 \mu\text{m}$  (Fração Areia). Já para o ponto de coleta (AT) houve uma maior massa (%) ligada a aberturas menores que  $53 \mu\text{m}$  (frações finas) que é mais adsorvente e reativa.

**Figura 2:** Separação das frações das amostras de sedimentos nas diferentes malhas



A classificação de umidade (%) dos sedimentos da sub-bacia do rio Barigüi oriundos dos pontos amostras de Araucária (A), Santa Felicidade (SF) e Almirante Tamandaré (AT), é apresentada na Figura 3.

**Figura 3:** Umidade (%) nos sedimentos dos pontos amostrais (A), (SF) e (AT).



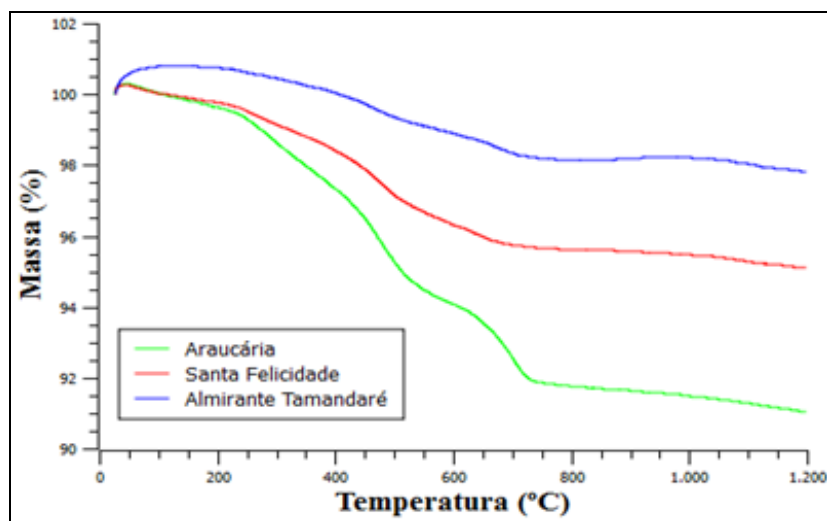
Nela pode-se destacar o ponto amostral (AT) como o de maior umidade (%), em relação aos demais pontos de coleta. Esse resultado está em consonância com o apresentado na Figura 2, que revela o predomínio das frações silte e argila na classificação granulométrica desse local.





A análise térmica tem sido empregada em sedimentos na distinção da matéria orgânica lábil (entre 300 e 350°C) como estruturas alifáticas e hidratos de carbono, da matéria orgânica recalcitrante (400 e 530°C) estruturas do tipo aromáticas como ligninas e carbonos recalcitrantes e estruturas policondensadas (700 e 900°C) como lipídios e aromáticos (CAPEL *et al.*, 2006). Os resultados da Termogravimetria (TGA) são detalhados na Figura 4.

**Figura 4:** Análise termogravimétrica das frações finas das amostras de sedimento.



Para melhor compreensão deste foi feita uma avaliação de cada evento térmico de perda de massa, estes resultados são discriminados na Tabela 1.

**Tabela1:** Análises das Curvas Termogravimétricas das Amostras de Sedimentos.

Ponto	Temperatura (°C)	Perda de Massa (mg)	Perda de Massa (%)
(A)	37,9 – 222,2	0,83	4,16
	222,2 – 440,5	2,83	14,18
	440,5 – 517,6	1,84	9,22
	517,6 – 645,8	1,20	6,01
	645,8 – 738,6	1,75	8,77
	738,6 – 993,3	0,34	1,70
<b>TOTAL</b>	<b>6 eventos</b>	<b>8,79</b>	<b>44,04</b>
(SF)	39,4 – 103,8	0,30	1,30
	103,8 – 230,9	0,33	1,43
	230,9 – 364,1	0,94	4,08
	364,1 – 457,4	0,88	2,43
	457,4 – 512,6	0,83	3,60
	512,6 – 612,5	0,75	3,26
	612,5 – 662,4	0,37	1,61
	662,4 – 998,9	0,40	1,74
<b>TOTAL</b>	<b>8 eventos</b>	<b>4,80</b>	<b>19,45</b>
(AT)	61,15 – 212,7	0,30	1,70
	212,7 – 379,5	0,61	3,41
	379,5 – 526,1	0,89	5,06
	526,1 – 642,2	0,50	2,84
	642,2 – 718,5	0,46	2,61
	718,5 – 807,6	0,14	0,79
	807,6 – 987,3	-0,13	-0,74
	987,3 – 1089,0	0,16	0,91
<b>TOTAL</b>	<b>8 eventos</b>	<b>2,93</b>	<b>16,58</b>

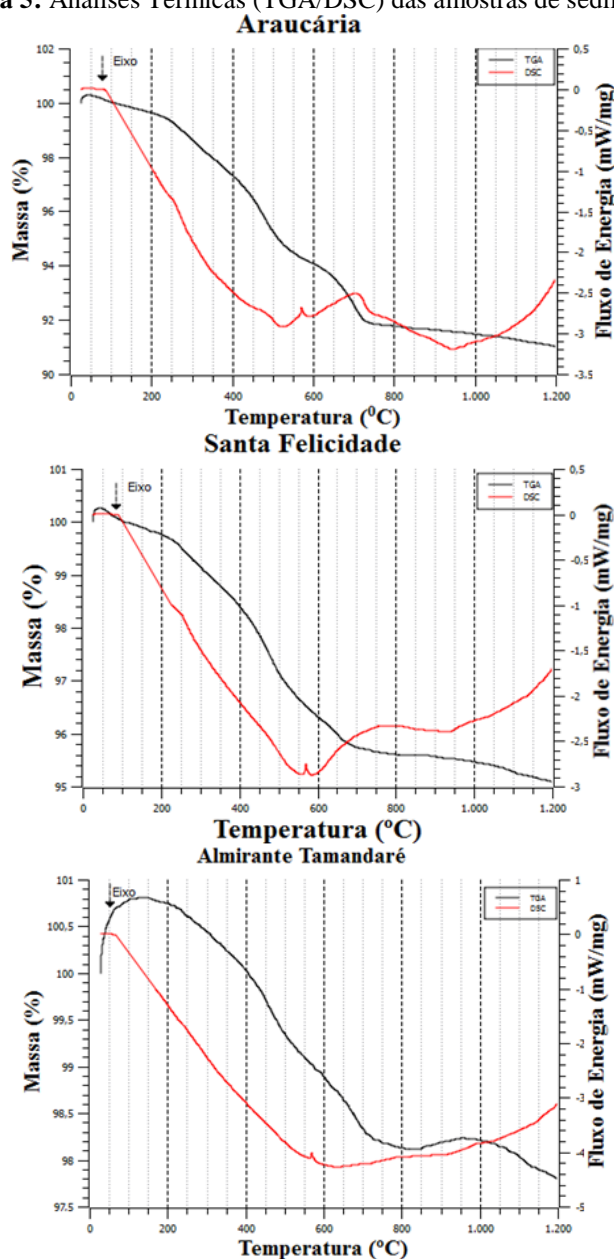


A redução de massa acima de temperaturas de 100°C corresponde à perda de água dos sedimentos e desidratação de compostos orgânicos. Nas temperaturas superiores, entre as faixas de 200°C e 400°C ocorrem os maiores eventos de perda de massa, que correspondem à decomposição da matéria orgânica (CAPEL *et al.*, 2006; PLANTE *et al.*, 2005).

Nota-se que os ambientes de Santa Felicidade (SF) e Almirante Tamandaré (AT) apresentaram o mesmo número de eventos de perda de massa. Já Araucária (A) apresentou seis eventos. Apesar de (A) apresentar um menor número de eventos, foi o ambiente que apresentou a maior perda de massa, 44,04 % principalmente em regiões características da presença de matéria orgânica lábil que pode estar associada ao aporte de efluentes. Nota-se em (A) uma distinção do comportamento em relação à (SF) e (AT), evidenciada entre as temperaturas de 222,2 a 440,5°C, referente à queima de matéria orgânica jovem.

A análise térmica (DSC) apresenta resultados relativos aos processos de fluxo de energia sobre a matriz e é apresentada na figura 5.

**Figura 5:** Análises Térmicas (TGA/DSC) das amostras de sedimentos.





Na figura 5 podemos observar processos endotérmicos que iniciam em torno de 50°C e vão até 675°C, estão relacionados com o decrescimento de massa de sedimentos (PLANTE *et al.*, 2005). A absorção de energia neste sistema está relacionada com a decomposição da matéria orgânica e com a quebra de ligações do carbono, tanto ligado às frações lábeis, quanto as frações recalcitrantes. Já os processos exotérmicos (iniciam entre 675°C e 700°C) estão de alguma forma, relacionados à combustão de compostos aromáticos e ao rompimento de ligações entre carbonos presentes nas amostras de sedimentos (CAPEL *et al.*, 2006).

## 4 Conclusão

O ponto amostral (AT) apresenta predomínio das frações finas, bem como este apresenta maior umidade (%), das amostras de sedimentos em relação aos pontos amostrais (A) e (SF) criando com isso a expectativa da maior presença de matéria orgânica ligada a essas frações. No entanto, as análises térmicas demonstram percentuais de perdas de massas mais significativas em (A), na ordem de 44 %, em relação aos pontos amostrais (SF), na ordem de 19,5 %, e (AT), na ordem de 16,5 %.

Tal fato sugere a possibilidade de aporte de compostos orgânicos por meio do despejo de efluentes no sistema hídrico em (A) e evidencia elevada presença de matéria orgânica lábil em relação aos demais ambientes estudados. Dessa forma, a caracterização física das amostras de sedimentos evidenciou diferenças espaciais significativas entre as regiões amostrais do rio Barigüi.

## Referências

- BRASIL. **Resoluções do CONAMA: Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2012.
- BURTON, G.A.; JOHNSTON, E. L.. Assessing Contaminated Sediments in the Context of Multiple Stressors. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 2010.
- CAPEL, E. L.; ARRANZ, M. R.; GONZALEZ-VILA, F. J.; MANNING, D. A. C.. Elucidation of different forms of organic carbon in marine sediments from the Atlantic coast of Spain using thermal analysis coupled to isotope ratio and quadrupole mass spectrometry. **Geochemica**, 2006.
- CETESB. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2011.
- FAGNANI, E.; GUIMARÃES, J.R.; MOZETO, A.A.; FADINI, P.S. Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação e Metais Extraídos Simultaneamente na Avaliação de Sedimentos de Água Doce. **Química Nova**, 2011.
- FROEHNER, Sandro; MARTINS, Raquel Fernandes. Avaliação da Composição Química de Sedimentos do Rio Barigüi na Região Metropolitana de Curitiba. **Química Nova**. v.31, n.8, 2008, p. 2020-2026.
- IAP - Instituto Ambiental do Paraná. **Monitoramento da Qualidade das Águas dos Rios da Bacia do Alto Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba no período de 2005**. Curitiba: Secretária do Meio Ambiente do Estado do Paraná, 2009.
- MARTÍNEZ; L.L.G.; POLETO; C. Assessment of Diffuse Pollution Associated with Metals in Urban Sediments Using the Geoaccumulation Index (Igeo). **Journal Soils Sediments**, 2014.
- MOZETO, A.A.; ZAGATTO, P.A. Introdução de Agentes Químicos no Ambiente. In: **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**. São Carlos: RiMa, 2008.
- Plante A F, Pernes M, Chenu C. Changes in Clay-Associated Organic Matter Quality in a C Depletion Sequence as Measured by Differential Thermal Analyses. **Geoderma**, v. 129, 2005, p. 186-199.
- POLETO, C.; MARTÍNEZ, L.L. G. Introdução aos Estudos de Sedimentos. In: **Introdução ao Gerenciamento Ambiental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.
- SEMA – Secretária do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Bacias Hidrográficas do Paraná: série histórica**. Curitiba: Governo do Estado do Paraná, 2013.