

INSTITUTO FEDERAL CATARINENSE- CÂMPUS ARAQUARI

**Claudio T. Jubanski, Gabriella F.Vale, Hyalle M. M. Freitas,
Iasmine N. Burkhardt , Natália Momm.**

**ENSAIO ÚMIDO APLICADO AO ESTUDO DE METAIS
BIOACUMULÁVEIS PRESENTES EM AMBIENTES
MARINHO**

**ARAQUARI/SC
2015**

**Claudio T. Jubanski; Gabriella F. Vale, Hyalle M. M. Freitas, Iasmine
N. Burkhardt, Natália Momm**

**ENSAIO ÚMIDO APLICADO AO ESTUDO DE METAIS
BIOACUMULÁVEIS PRESENTES EM AMBIENTES
MARINHO**

Trabalho de qualificação do Projeto Integrador apresentado ao Instituto Federal Catarinense - Câmpus Araquari como parte complementar á matriz curricular do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio.

**ARAQUARI/SC
2015**

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Imagem representando tempo de Bioacumulação e diferentes níveis tróficos de Biomagnificação | 7 |
| Figura 2. Mapa de localização do ponto de amostragem e da área em estudo..... | 9 |
| Figura 3. Imagem da coleta de sedimentos do Canal do Linguado (tirada no lado norte do canal do Linguado)..... | 12 |
| Figura 4. Imagem do procedimento da abertura das amostras (tiradas no IFC-campus Araquari)..... | 12 |
| Figura 5. Imagem da amostra fortificas (tiradas no IFC- campus Araquari)..... | 13 |
| Figura 6. Imagem da amostra real (tiradas no IFC- campus Araquari)..... | 13 |
| Figura 7. Imagem de reflexão sobre metais descartados inadequadamente.. | 14 |

SUMÁRIO

| | |
|--------------------------------|----|
| CAPA..... | 1 |
| FOLHA ROSTO..... | 2 |
| LISTA DE FIGURAS..... | 3 |
| SUMÁRIO..... | 4 |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 5 |
| 2 JUSTIFICATIVA..... | 5 |
| 3 OBJETIVO GERAL..... | 5 |
| 3.1 Objetivos Específicos..... | 6 |
| 4 REFERENCIAL TEÓRICO..... | 6 |
| 4.1 Chumbo (Pb^{2+})..... | 7 |
| 4.3 Prata (Ag^+)..... | 8 |
| 4.4 Baía da Babitonga..... | 8 |
| 5 METODOLOGIA..... | 10 |
| 6. RESULTADOS E DISCUSÕES..... | 11 |
| 7. CONCLUSÕES..... | 14 |
| 8. REFERÊNCIAS..... | 15 |

1. INTRODUÇÃO

O fato do canal do Linguado ter sido fechado na década de 30 acarretou na interrupção do fluxo da água do mar durante as trocas de maré favorecendo o acúmulo de sedimento na região do canal que compreende a divisa terrestre entre os municípios de Araquari e São Francisco do Sul, uma ilha que por ação antrópica tornou-se península, situado na Baía da Babitonga, costa norte do Estado de Santa Catarina cuja região é transição entre os ecossistemas marinho/terrestre e faz divisa com os municípios de Itapoá, Joinville, Araquari, Balneário de Barra de Sul e São Francisco do Sul (KNIE, 2003).

Localizado a uma extensão de 160 km² de lâmina de água o canal pode favorecer o acúmulo de sedimentos contendo metais bio-acumuláveis oriundos do descarte inadequados de rejeito das unidades residenciais e indústrias localizadas no território terrestre que limita os ecossistemas marinhos da baía da Babitonga, tornando-os disponíveis a cadeia trófica resultando na contaminação de alimentos de elevado teor nutricional com elementos químicos de alta toxicidade e elevado potencial carcinogênico (KNIE, 2003).

A técnica analítica que será utilizada neste ensaio é a qualitativa clássica onde os íons de interesse são identificados através de suas propriedades físicas ou químicas valendo-se de sentidos fisiológicos como a visão (mudança de coloração e formação ou dissolução de precipitado) como testemunho da presença do íon de interesse (MUELLER, 2012).

2. Justificativa

A interrupção do fluxo da água do mar na baía da Babitonga durante as trocas de maré pode favorecer o acúmulo de material particulado que pode conter metais bio-acumuláveis no sedimento do canal do Linguado bem como disponibiliza-los a cadeia trófica contaminando alimentos de elevado teor nutricional com elementos químicos de elevada toxicidade e potencial cancerígeno.

3. Objetivo Geral

Desenvolver um ensaio úmido capaz de detectar a presença de metais nos sedimentos do canal do Linguado oriundos dos descartes de rejeito das unidades residenciais e indústrias localizadas no entorno da baía da Babitonga.

3.1 Objetivos Específicos

- Verificar a viabilidade do uso de ensaios úmidos na identificação de metais presentes em sedimento marinho;
- Determinar a faixa de concentração em que o ensaio úmido pode ser aplicado;
- Coletar lodo depositado na região norte do canal do linguado para posterior análise de metais;
- Realizar o ensaio úmido para a detecção de Ag e Pb⁺² no lodo coletado.

4. Referencial Teórica

O termo metal pesado não é bem definido sendo comumente utilizado para um grupo de metais que está associado á poluição e toxicidade, contudo elementos com densidade maior que 5 e a massa atômica maior que 40 são quimicamente classificados como metais pesados (SILVA, 2002).

A ocorrência natural de metais no solo depende, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou e dos processos de formação, decomposição e proporção dos componentes de suas faces. Além da natureza do material de origem, as condições físico-químicas as quais os solos estão sujeitas podem influenciar na disponibilização dos metais pesado no meio ambiente (FADIGAS *et al.*, 2002).

Alguns metais são particularmente importantes, seja por suas aplicações tecnológicas ou pelo seu impacto no meio ambiente e na saúde humana quando descartados de maneiras incorretas o que pode favorecer o aumento da concentração de um determinado contaminante nos níveis tróficos da cadeia alimentar, termo conhecido como biomagnificação; esse fenômeno ocorre porque a fonte de alimento para organismos de um nível superior na cadeia alimentar é progressivamente mais concentrada (as concentrações dos metais em peixes carnívoros são maiores do que em não-carnívoros), aumentando assim a bioacumulação no topo da cadeia alimentar como representado na figura 1 (FILHO *et al.*, 2012).

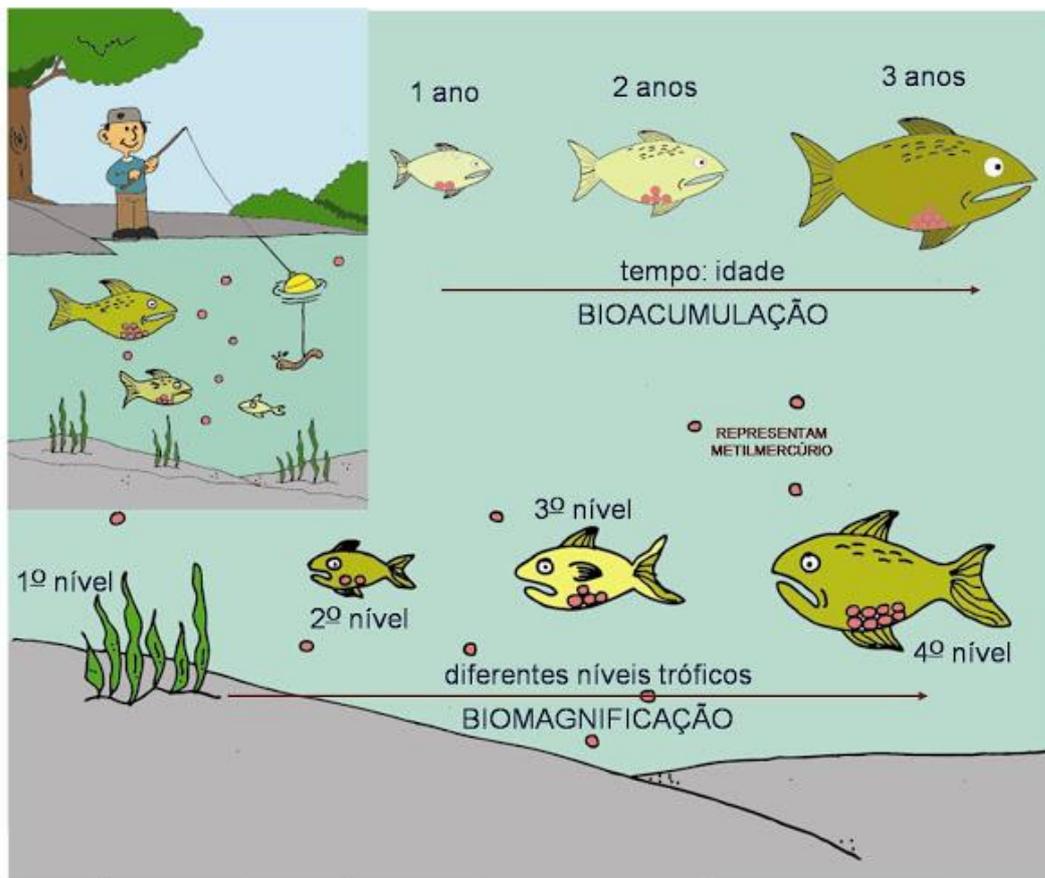


Figura 1: Imagem representando tempo de Bioacumulação e diferentes níveis tróficos de Biomagnificação.

Dentre os metais que passíveis de biomagnificação e bioacumulados destacamos o mercúrio, a prata e o chumbo; metais de interesse deste estudo (Rocha, 2009).

4.1 Chumbo (Pb^{2+})

Na indústria é utilizada na produção de ligas metálicas, munição, baterias, inseticidas, tintas, vernizes, esmalte e como antidetonante na gasolina (MUELLER, 2012). O chumbo é um agente tóxico com efeitos agudos e crônicos, sua contaminação se dá através de alimentos; ar e água sendo que nas crianças é comum intoxicação por raspas de tintas que contenham o elemento. Os sintomas como a ataxia, vômito recorrente, dores de cabeça, estupor, alucinações, convulsões, tremores e coma; estão presentes na síndrome encefalopatia. Já a intoxicação crônica por chumbo pode afetar os sistemas nervoso central e periférico, causando inquietação. Porém lesões renais provocadas por ingestão de chumbo em certo período são reversíveis. O chumbo como outros metais pesados, apresenta sua toxicidade afetada pelo pH (através da oxidação),

dureza, matéria orgânica (na forma de organometálicos) e a presença de outros metais (FATMA, 1981).

4.3 Prata (Ag^+)

O elemento prata pode ser encontrado nos estados de oxidação (I), (II) e (III). Em solução aquosa, o íon hidratado simples estável é Ag^+ . Ag (III) e Ag (II) são oxidantes tão fortes que são capazes de oxidar a água, e por isso só ocorrem quando estabilizados na forma de complexos ou como compostos insolúveis. A prata ocorre em águas naturais em concentrações baixas, da ordem de 0 a 2,0 mg/L, pois muitos de seus sais são pouco solúveis. A prata é encontrada na natureza em formações rochosas quase sempre impura, sendo que praticamente toda sua impureza é derivada do cobre e do chumbo, porém essa fração não chega a 5% da sua massa total sendo utilizada na confecção de objetos de joalheria, aparelhos elétricos, moeda, fabricação de espelhos, na indústria fotográfica e farmacológica (MUELLER, 2012).

A prata não é tóxica. No entanto, a maior parte dos seus sais são venenosos devido à presença de ânions. Estes compostos são absorvidos pelo corpo e permanecem no sangue até se depositarem nas membranas mucosas, formando uma película acinzentada. A intoxicação por prata chama-se agiria. Há, contudo, outros compostos de prata, como o nitrato, que têm um efeito antisséptico. Usam-se soluções de nitrato de prata no tratamento de irritações de membranas mucosas da boca e garganta. Algumas proteínas contendo prata são poderosos agentes anti-irritantes das membranas dos olhos, ouvido, nariz e garganta.

4.4 Baía da Babitonga

A Baía da Babitonga esta localizada na costa norte do Estado de Santa Catarina- Brasil e situa-se entre as coordenadas geográficas de 26°02'-26°28'S e 48°28'-48°50'W, possuindo uma extensão de 160 km² de lâmina de água (KNIE 2003).

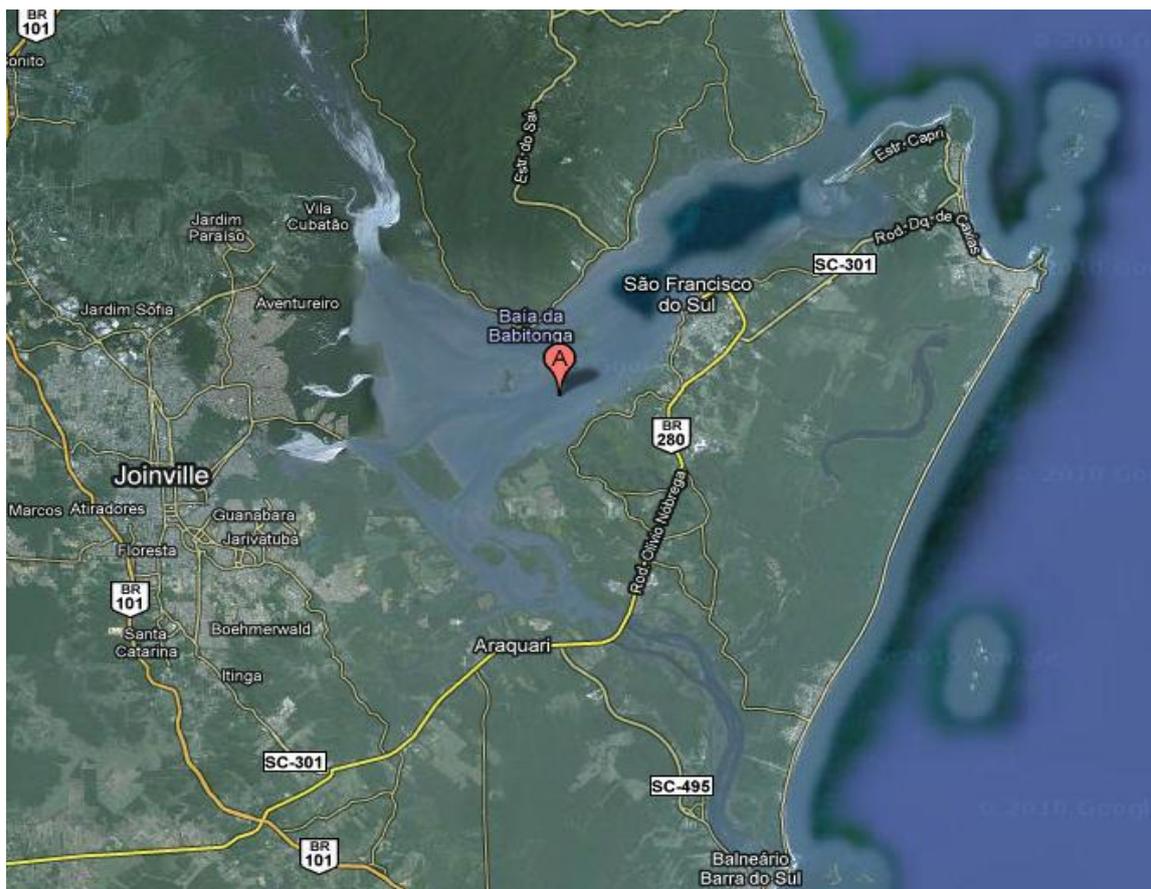


Figura 2: Mapa de localização do ponto de amostragem e da área em estudo (Imagem retirada de: <http://amb-marilena.blogspot.com.br/>) acessado em 24/11/15).

A baía da Babitonga é um ecossistema rico em espécies vegetais e animais, que habitam este local por causa de suas águas calmas e ricas em nutrientes tornando o local propício para reprodução e crescimento. Dentro da baía existem 24 ilhas e vários rios que desaguam nela, servindo de caminho para embarcações de pesca e turismo que por ali navegam. O fechamento do canal do linguado em 1934 causou o assoreamento de um dos lados, a quebra da circulação de água das marés e a livre circulação de peixes, embarcações e outros animais marinhos (DNIT/IME, 2004).

Sua grande extensão dificulta a fiscalização por meio de órgãos ambientais quanto à pesca e poluição. O porto de São Francisco do Sul se encontra 15 km baía à dentro, por onde passam vários navios cargueiros e passageiros. Para cruzar as águas da baía, automóveis podem utilizar a balsa que liga a ilha à vila da Glória e da vila até Joinville ou sair pela BR 280 que passa por Araquari e liga a muitas outras cidades do estado.

Hoje em dia muitos pescadores que vivem da baía, relatam a dificuldade de encontrar peixes, pois a grande poluição e destruição dos manguezais

afetam diretamente todo o ecossistema. Alguns resíduos que são encontrados vêm de indústrias que estão localizadas a vários quilômetros de distância, o que mostra como todos estes materiais contaminantes podem alcançar grandes distâncias por meio das águas que se deslocam com as marés. Um grande problema é a poluição vinda de esgoto não tratado e jogado diretamente no rio. Esses resíduos que contêm metais pesados e outros contaminantes se depositam ao longo do rio e no lodo da baía no lodo. Peixes acabam tendo alguns problemas ao absorver esses materiais repassando-os aos outros níveis tróficos da cadeia alimentar. Um dos metais mais perigosos para o ser humano e outros animais é o mercúrio, pois é cancerígeno. Mesmo assim existem centenas de outros contaminantes que são jogados diariamente em toda baía e seus afluentes.

Alguns pontos da baía já não apresentam mais sua composição original, pois a ação do homem acabou modificando isso. Algumas indústrias vêm tentando se instalar próximo a baía ou as margens dela, mas sem sucesso, pois hoje em dia os órgãos ambientais já estão conscientes da grande devastação que isto poderia causar. Alguns estudos apontam que a abertura do canal novamente poderia causar grandes impactos ambientais nas cidades vizinhas que em alguns pontos seriam alagadas. Também o grande acúmulo de materiais vem sendo um enorme problema, pois na maré baixa um pedaço do fundo da baía no lado norte fica totalmente emerso.

5. METODOLOGIA

A técnica analítica qualitativa utilizada neste trabalho é classificada como reações ou ensaios por via úmida, que ao contrário da via seca, sempre ocorrem em solução aquosa entre íons. Este tipo de ensaio obedece rigorosamente o método químico (o íon a identificar é transformado pelo emprego de outras substâncias ou mesmo de outros íons em um novo composto com propriedades específicas) e requer uma solução aquosa da amostra e a utilização de reagentes específicos também em meio aquoso, que ao reagir formam um novo composto com propriedades específicas acompanhadas de um efeito exterior que se transformam em testemunho, ou seja, facilmente visível que confirma a ocorrência da reação analítica com a formação de um novo composto, dos quais destacamos a formação ou dissolução de um precipitado, coloração ou descoloração da solução ou o despreendimento de gases.

As reações analíticas são seletivas, específicas e sensíveis e estão relacionadas a um determinado íon permitindo sua identificação inequívoca mesmo na presença de outros íons. A sensibilidade do método será avaliada através da concentração mínima dos íons de interesse no qual a reação ainda é positiva e pode ser visualizada. A abertura da amostra será realizada com

ácido nítrico e as amostras de sedimentos serão coletadas no canal do Linguado, a margem da BR 280 (MUELLER, 2012).

Os cátions Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+} são classificados como cátions pertencentes ao grupo 2 e formam um precipitado branco se tratados a frio com NH_4Cl 3M. Quando aquecido PbCl_2 é bastante solúvel e pode ser separado do precipitado contendo AgCl e Hg_2Cl_2 e sua presença em solução pode ser evidenciada pela formação de um precipitado amarelo com a adição de gotas de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 0,25 M ou KI 0,1 M. A adição de NH_4OH 6M ao precipitado branco contendo AgCl e Hg_2Cl_2 promove sua suspensão e posterior dissolução com a formação de um precipitado preto [$\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ + Hg identificando a presença de Hg_2^{2+} . A solução pode conter $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ e a formação de um precipitado amarelo-claro quando tratado com gotas de KI 0,1 M e um precipitado branco quando tratado com gotas de HNO_3 3M identificam a presença de Ag^+ na solução (MUELLER, 2012).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a realização da coleta do sedimento no lado norte do canal do Linguado e realização do procedimento de abertura das amostras, verificou-se que o meio mais adequado era utilizando HCl $0,1\text{mol L}^{-1}$. As amostras foram fortificadas e constatou-se que em concentrações superiores a 5,98 g/kg e 2,97 g/kg de sedimento para Pb^{+2} e Ag^+ , respectivamente o método poderia ser utilizado para a determinação dos metais de interesse pois ao colocar os reagentes nas amostras fortificadas precipitados nas colorações características (Pb^{+2} com KI e K_2CrO_4 (precipitado amarelo); Ag^+ com KI (precipitado amarelo-claro) e HNO_3 (precipitado branco) era formados e poderiam ser caracterizados como efeito testemunho, mas para as amostras reais ao ser adicionado os reagentes específicos não foi possível identificar a formação de nenhum precipitado indicando que a concentração dos metais de estudo no sedimento encontram-se abaixo da concentração possível de ser detectada pelo método.

Coleta(figura 3):



Sedimentação coletada em garrafinhas “pets”, que ao afundar a garrafinha(no sedimento) sem tampa e com o fundo cortado , a agua sai por cima(fundo cortado) assim o “lodo” entra com mas facilidade; após encher a garrafa de sedimento é só fechar com a tampinha.

Procedimento das Aberturas (figura 4):



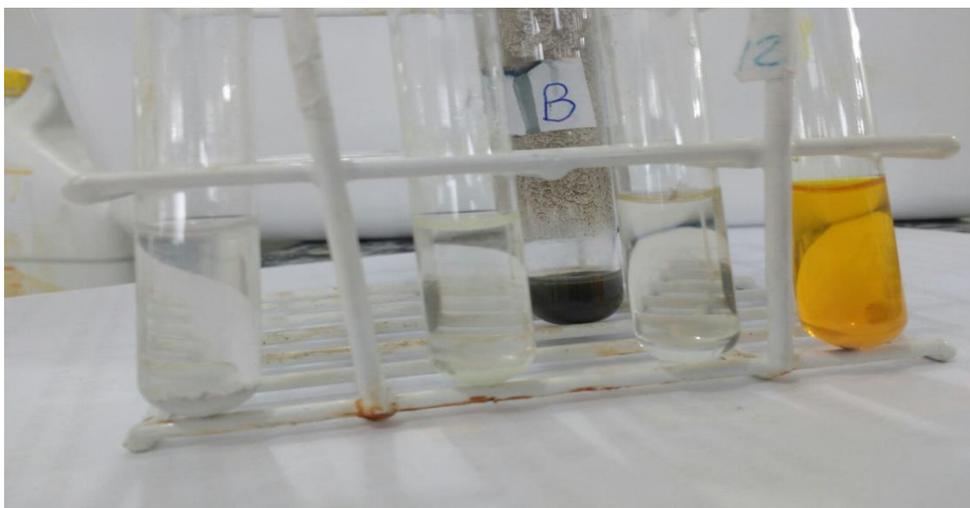
Procedimento feito em tubos de ensaio com 1g de sedimento com amostras reais e fortificada, assim adicionando 2ml de HCl que por seguida foram colocadas em banho maria por aproximadamente 24horas em 60°C.

Amostras Fortificadas (figura 5):



Preparado com 250mg de AgNO_3 e 500mg de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, assim para a detecção dos metais em projeto.

Amostras Reais (figura 6):



Sedimentos coletados no canal do linguado (lado norte), sem ter adicionado nenhum metal.

7. CONCLUSÕES

O ensaio úmido utilizado neste projeto mostrou-se prático, rápido e simples podendo ser utilizado na faixa de de concentração entre 59,78 á 5,98 g/kg e 29,69 á 2,97 g/kg de sedimento para Pb²⁺ e Ag⁺ respectivamente. A análise das amostras reais não apresentou a formação de nenhum precipitado ao ser adicionado os reagentes específicos indicando que a concentração dos metais de estudo no sedimento encontram-se abaixo da concentração possível de ser detectada pelo método fazendo-se necessário a utilização de técnicas mais sensíveis para a identificação e posterior quantificação dos metais no sedimento.

REFLEXÃO (figura 7):



Fonte: www.site.universidadefederaldoPará.com (acessado em 25/11/15).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DNIT/IME, 2004: **Diagnóstico do Estudo de Circulação de Água no Canal do Linguado e na Baía da Babitonga SC** – online em http://dnit.ime.eb.br/proj_anda_03.htm, (acesso em 25/06/2015).

FADIGAS, F. S.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR N.; ANJOS L. H. C.; FREIXO, A. A. **Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 10, n. 3, p. 699–705, 2006

FILHO, P.J. S.; FONSECA, V. K.; HOLBIG, L. **Avaliação de metais em pescado da região do Pontal da Barra, Laguna dos Pato, Pelotas-RS**. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*, v. 8, n. 1, p. 105-111, 2013

Fundação de Amparo a Tecnologia e ao Meio Ambiente-FATMA. **Diagnóstico preliminar- Presença de metais pesados na Baía da Babitonga**. Florianópolis, 1981.

KNIE, L.W. (coord.). Atlas ambiental da região de Joinville: complexo hídrico da Baía da Babitonga. 2º Ed., FATMA/GTZ, Florianópolis, 2003.

ROCHA. C. A. M **Avaliação da genotoxicidade do cloreto de metilmercúrio em duas espécies de peixes neotropicais**. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Neurociências e Biologia Celular, do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Pará. Belém, 2009.

SILVA, Maria Raimunda Chagas. **Estudo de sedimentos da bacia hidrográfica do Moji-Guaçú, com ênfase na determinação de metais**. Dissertação de mestrado. Instituto de Química de São Carlos, 2002.

SERAFINI, T. Z.; ANDRIGUETTO-FILHO, J. M.; PIERRI, N. **Subsídios para a gestão compartilhada da pesca na baía da Babitonga (SC, Brasil)**. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, v.18, n.3, p. 99-111, 2013.

MUELLER, Haymo; SILVA, Darcy. **Química analítica qualitativa clássica**. 2 ed., Blumenau: Edifurb, 2012.