

Estudos de Zn e Ni em Sedimentos Fluviais em Suspensão e o Risco Potencial aos Recursos Hídricos

Cristiano Poletto, Gustavo Henrique Merten

Instituto de Pesquisas Hidráulicas – IPH/UFRGS

cristiano_poletto@hotmail.com, merten@iph.ufrgs.br

Recebido: 05/12/07 – revisado: 11/03/08 – aceito: 29/08/08

RESUMO

Os recursos hídricos têm sido severamente prejudicados não só pelas alterações hidrológicas, mas especialmente pela carga poluente que é transferida da bacia vertente para os corpos d'água. Os sedimentos finos (fração < 2 m) têm uma grande capacidade de adsorver poluentes, principalmente os metais, o que os torna um bom indicador dos poluentes que estão sendo exportados pela bacia hidrográfica e dos riscos que estes representam aos ecossistemas aquáticos. O presente trabalho tem o objetivo de verificar o enriquecimento dos sedimentos fluviais em suspensão, coletados em uma bacia urbana residencial, por Zn e Ni e seus riscos potenciais ao ambiente aquático. Os estudos de concentração total e extração seqüencial foram realizados em sedimentos em suspensão coletados entre os anos de 2003 e 2006, em uma bacia urbana residencial da região metropolitana de Porto Alegre, RS. Foram encontradas grandes concentrações totais de Zn e Ni associados aos sedimentos fluviais e em algumas amostras até três vezes maiores que as concentrações do background local. As extrações seqüenciais demonstraram que o Zn apresenta um maior risco ao ambiente aquático por estar predominantemente sorvido no compartimento dos óxidos, podendo ser liberado caso ocorram alterações no pH e/ou Eh, enquanto o Ni aparece mais concentrado na fração residual dos sedimentos o que reduz a sua mobilidade em ambientes aquáticos.

Palavras-chave: Sedimentos em suspensão, metais, extração seqüencial, mobilidade.

INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos têm sido severamente prejudicados não só pelas alterações hidrológicas, mas especialmente pela carga de poluentes que é transferida da bacia vertente para os corpos d'água. A presença de poluentes na água provoca danos aos ecossistemas aquáticos e leva a formação de um ambiente insalubre que conduz à perdas significativas da qualidade de vida da sociedade.

As concentrações totais de metais não são suficientes para realizar uma avaliação completa sobre o risco que esses metais representam ao meio ambiente (Ma & Rao, 1997; Bird et al., 2003). Segundo Mudroch & Azcue (1995) e Perin et al. (1997), a análise das concentrações totais de elementos traço em sedimentos dá uma indicação de sua significância ecotoxicológica, mas não informa sobre a sua disponibilidade para os organismos vivos. E assim, uma análise mais criteriosa de como são e onde estão estes contaminantes, faz-se necessária.

Através da especiação dos poluentes torna-se possível determinar seu comportamento físico-

químico e prever sua possível toxicidade, reatividade, mobilidade e biodisponibilidade (Buykx et al., 2000). Segundo Robertson et al. (2003), dados sobre a geoquímica de sedimentos em áreas urbanas e sua especiação possibilita informações importantes sobre os níveis de poluição e destacam a importância destes como acumuladores de contaminantes e o seu potencial de toxicidade sobre os ambientes aquáticos.

Alterações nas condições físico-químicas (especialmente pH e potencial redox), como por exemplo a exposição de sedimentos anóxicos a condições oxidantes durante sua ressuspensão (causada por operações de dragagem) e disposição de sedimentos no solo (depois de inundações e/ou operações de dragagem), conduzirão a liberação de metais associados a esses sedimentos (Cappuyens & Swennen, 2005).

O presente trabalho tem o objetivo de verificar o enriquecimento dos sedimentos fluviais em suspensão, coletados em uma bacia urbana residencial, por Zn e Ni e seus riscos potenciais ao ambiente aquático.

MATERIAL E MÉTODOS

Localização da Área de Estudo

A bacia urbana em estudo está inserida na Vila Santa Isabel, município de Viamão, região metropolitana de Porto Alegre e possui aproximadamente 0,83 km². Segundo Poletto et al. (2005), a área de estudo é uma bacia urbana residencial e pode ser considerada uma bacia representativa de áreas periféricas de grandes regiões urbanas brasileiras.

Coleta de Amostras de Sedimentos Fluviais em Suspensão

As amostras de sedimentos fluviais em suspensão utilizadas para as análises de metais foram coletadas durante os eventos de chuva na seção hidrossedimentométrica no período de 2003 a 2006, sendo realizadas várias coletas durante a onda de cheia (subida e descida). As amostragens foram realizadas em diferentes momentos dos eventos para contemplar os possíveis efeitos da variabilidade temporal das concentrações de metais traço e das condições da bacia vertente.

As amostras de sedimentos em suspensão foram coletadas com o auxílio de um amostrador integrador do tipo US DH-81 para estudos de qualidade dos sedimentos que é feito de Teflon[®]. O material coletado foi transferido para galões de polipropileno de 20 litros onde ficou armazenado por 24 horas antes de iniciada a concentração dos sedimentos por centrifugação. As amostras centrifugadas foram secas em estufa com temperatura máxima de 40°C. As amostras secas foram transferidas para frascos de polipropileno de 50 mL e congeladas, evitando-se o contato com utensílios de metal para que as amostras não fossem contaminadas, conforme procedimento sugerido por Horowitz (1991), Mudroch & Azcue (1995), Mudroch et al. (1997) e Poletto & Gonçalves (2006).

Todos os galões, baldes e vidrarias envolvidas no procedimento de coleta e concentração dos sedimentos para posterior congelamento foram lavados com água destilada, mergulhados em solução de ácido nítrico 14% (v/v) por 24 horas e depois novamente enxaguados com água deionizada.

Coleta de Amostras para o *Background* ou de Referência Local

Para a obtenção das concentrações dos metais utilizados como *background* da bacia hidrográfica, realizou-se coletas de amostras superficiais de

solo (compostas) na área próxima à nascente do corpo d'água (dentro da área de estudo), local que apresenta fragmentos da vegetação original, ainda sem alterações antrópicas.

Metais Selecionados para os Estudos

Foram selecionados para os estudos de concentração total e extração seqüencial, o Ni (Ni) e o Zn (Zn), por serem encontrados em elevadas concentrações em bacias urbanas e apresentarem diferentes características nas suas especiações (ligados a diferentes compartimentos geoquímicos).

A escolha desses dois metais viabilizou a discussão dos resultados das extrações seqüenciais sob diferentes aspectos, principalmente ao se abordar as diferenças sobre os riscos potenciais de liberação desses metais sorvidos nos sedimentos fluviais em suspensão para o ambiente aquático.

Análises de Concentração Total

Os elementos selecionados (Zn e Ni) tiveram suas concentrações totais determinadas por digestão ácida (HCl – HF – HClO₄ – HNO₃) para destruição total dos minerais dos sedimentos, conforme descrito por Horowitz et al. (2001). Essas análises foram realizadas em duplicata e um branco para o controle de qualidade.

Metodologia de Extração Seqüencial

O procedimento de extração seqüencial adotado para o estudo dos elementos selecionados, associados com os sedimentos em suspensão, é baseado no protocolo desenvolvido por Tessier et al. (1979) para extração seqüencial com a especiação dos metais traço, utilizando uma adaptação na Fase 5 (digestão ácida total com HCl – HF – HClO₄ – HNO₃) da referida metodologia conforme sugerido por Horowitz et al. (2001).

As amostras de sedimentos fluviais em suspensão previamente congeladas foram homogeneizadas em um almofariz de ágata, assim procedendo com apenas as amostras que foram utilizadas na extração, retirando e pesando 0,5 grama de amostra para cada fase da extração seqüencial. Em cada fase do procedimento, as extrações foram realizadas em duplicata mais um branco.

As amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas para este estudo foram analisadas no Laboratório da *United States Geological Survey* (USGS) em Atlanta. Para o controle de qualidade das análises realizadas na USGS, foram utilizados 10

materiais de Referência Padrão (NIST 2709, NIST 2711 MT. Soil, NIST 1646a, USGS MAG-1, USGS STM-1, USGS SDO-1, USGS SGR-1, USGS SCO-1, USGS QLO-1 e USGS GSP-2).

As pipetas que foram utilizadas durante os procedimentos foram exclusivas para cada reagente. As vidrarias utilizadas foram lavadas com água destilada, ficando submersas em ácido nítrico 14% (v/v) por 24 horas e depois novamente enxaguadas com água deionizada.

Os reagentes analíticos e as soluções extratoras que foram preparadas para as análises são da marca Merck®. A água utilizada para as diluições é do tipo Milli-Q (extra-pura). As soluções de ácido nítrico e amônia (utilizadas para o ajuste do pH e para a conservação dos extratos) e a solução de hidróxi-amônio clorídrico foram preparadas apenas para o seu uso imediato, sendo descartados os volumes não utilizados.

Limites de Detecção

Nos extratos resultantes da digestão total das amostras foram determinadas as concentrações totais dos metais por espectroscopia de emissão indutiva de plasma acoplado (ICP-OES) em um equipamento da marca Perkin Elmer.

Os limites de detecção (para o ICP-OES e os calculados em relação à massa de sedimentos utilizada nas análises) para a leitura dos elementos analisados nesse estudo podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 – Limites de detecção do ICP-OES para os elementos em estudo

Metais	Limite de detecção ICP-OES (mg L ⁻¹)	Limite de detecção (µg g ⁻¹ de sedimento)
Zn	0,030	3,0
Ni	0,002	0,2

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Controle de Qualidade das Análises de Concentração Total

Os procedimentos empregados para evitar problemas de contaminações durante o desenvolvimento da metodologia de extração química total e parcial, através de cuidados no manuseio de vidrarias e reagentes de alta qualidade, surtiu bons resultados, uma vez que as leituras médias dos testes em

branco obtidos durante as análises apresentaram valores muito baixos ou não-detectados, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados médios das leituras das amostras em branco utilizadas durante as análises de digestão ácida total dos sedimentos fluviais em suspensão

	Metais (mg L ⁻¹)	
	Zn	Ni
Concentração média do branco	0,03	0,002

Concentração Total de Zn e Ni

As concentrações totais de Zn e Ni (médias, medianas e desvio padrão) e as concentrações consideradas como os valores de *background* local são apresentados na Tabela 3.

As concentrações de Zn (Figura 1) apresentaram uma média de 330,41 µg g⁻¹, mediana de 337,00 µg g⁻¹, concentração máxima de 587,00 µg g⁻¹, mínima de 157,00 e desvio padrão de 105,01. O Zn foi o elemento que obteve as concentrações totais mais elevadas em relação aos valores de referência local (*background*). Essas elevadas concentrações podem representar uma fonte de desequilíbrio e grande ameaça ao ecossistema aquático, sendo que níveis altos como esses foram relatados, por exemplo, no rio Vistula, na Polônia (Guéguen et al., 2000), considerado extremamente poluído, principalmente devido à presença de esgoto sem tratamento, e com as concentrações de Zn variando entre 378 e 429 µg g⁻¹, o que não é tão diferente dos valores apresentados no presente trabalho.

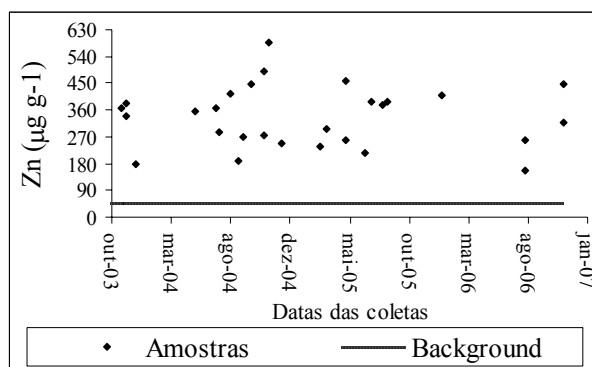


Figura 1 – Concentrações totais de Zn obtidos através da análise de 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006

Tabela 3 – Médias das concentrações totais, medianas e desvios padrão dos resultados obtidos através das digestões ácidas totais de 29 amostras de sedimentos em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, e os valores considerados como de *background* local

Metais e As	nº de amostras analisadas	Média ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mediana ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Desvio Padrão	<i>Background</i> ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Zn	29	330,41	337,00	105,01	47,45
Ni	29	13,58	13,60	2,69	4,89

Tabela 4 – Resultados das análises de extração de metais (Zn e Ni) que foram realizadas em paralelo com os Materiais de Referência Padrão (MRP) para o controle de qualidade das análises de extração seqüencial

Relação dos Materiais de Referência Padrão (MRP)	Concentrações conhecidas dos Materiais de Referência Padrão		Concentrações dos MRP obtidos durante as análises	
	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)
NIST 2709	106±3	88±5	110	84
NIST 2711 MT. Soil	350.4±4.8	20.6±1.1	360	20
NIST 1646a	49±2	23	48	21
USGS MAG-1	130±6	53±8	140	47
USGS STM-1	235±22	3.0±1.6	240	2
USGS SDO-1	64.1±6.9	99.5±9.9	70	90
USGS SGR-1	74±9	29±5	77	27
USGS SCO-1	103±8	27±4	110	24
USGS QLO-1	61±3	5.8±3.6	64	3
USGS GSP-2	120±10	17±2	120	15

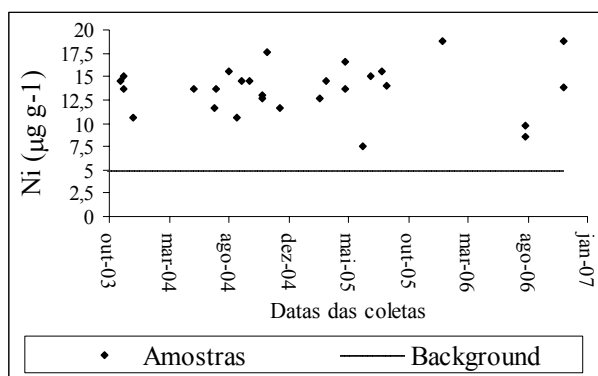


Figura 2 – Concentrações totais de Ni obtidos através da análise de 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006

Quanto ao Ni, as análises das amostras resultaram em uma média de $13,58 \mu\text{g g}^{-1}$, mediana de $13,60 \mu\text{g g}^{-1}$, máximo de $18,80 \mu\text{g g}^{-1}$, mínimo de $7,60$

$\mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão de 2,69. Todos os valores ficaram acima do valor de *background* (até três vezes maior), como mostra a Figura 2, mas ficaram abaixo, por exemplo, dos resultados obtidos em outros estudos, como o de Gonzalez et al. (2000) em um tributário do rio Guadalquivir, na Espanha, com média de $44 \mu\text{g g}^{-1}$.

Controle de Qualidade das Análises de Extração Seqüencial

A utilização dos Materiais de Referência Padrão (MRP), no Laboratório da USGS, para o controle de qualidade das análises de extração seqüencial apresentou bons resultados, como pode ser observado na Tabela 4. Os resultados encontrados durante as análises ficaram dentro da faixa prevista de desvios analíticos dos MRP, o que demonstra o bom desenvolvimento da metodologia empregada para a extração dos metais em estudo, no presente caso o Zn e o Ni.

Análises de Extração Sequencial

Os estudos de especiação dos dois metais selecionados (Zn e Ni) reproduziram resultados com diferentes características e a oportunidade de um estudo comparativo desses resultados. Os resultados da distribuição das frações sólidas de Zn encontrados durante as análises de sete amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas em 12/11/03, 04/12/03, 22/09/04, 25/10/04, 18/05/05, 21/07/05 e 14/08/06, as quais foram submetidas à metodologia de extração sequencial conforme proposto por Tessier et al. (1979), podem ser visualizados na Figura 3. Nesta Figura pode-se perceber que a maior parte do Zn está ligada à fração dos óxidos (41,3%) seguida da fração residual (21,0%), carbonatos (19,9%) e trocáveis (12,4%). Em outros trabalhos como o de Lee et al. (1997), realizado em bacias de retenção próximas a uma rodovia em Sologne na França, a fração de Zn ligada ao compartimento dos óxidos também foi bem representativa.

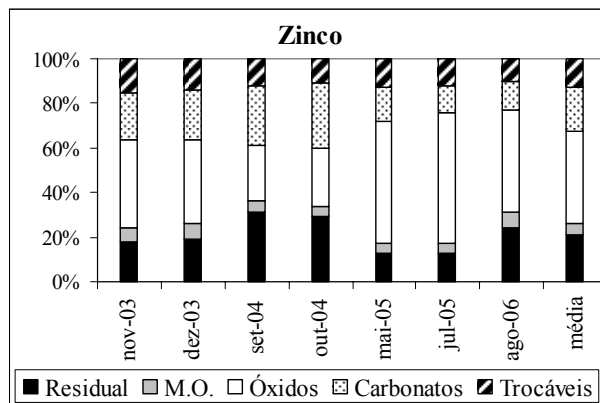


Figura 3 – Distribuição das frações sólidas do Zn nos diferentes compartimentos geoquímicos, obtidos através da análise de sete amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006

Diferentemente do Zn, o Ni apresentou uma maior porcentagem na fração residual (53,6%) e essa grande porcentagem do Ni ligada à fração residual também foi relatada em diversos estudos (Martin et al., 1998; Yuan et al., 2004; Lee et al., 2005; Singh et al., 2005). Em relação às outras frações, os óxidos contribuíram com apenas 18,4%, seguidos da MO com 12,4%, dos carbonatos com 10,9% e dos trocáveis com 4,7%. Através da Figura 4,

percebe-se a predominância do elemento (Ni) na fração residual ao longo do tempo.

Uma maior quantidade de Ni ligada a MO diferentemente do elemento Zn está relacionada com a afinidade que cada elemento apresenta por uma determinada fração, conforme apresentado por Irving & Williams (1977) citado por Horowitz (1991) e confirmado pelas constantes de estabilidade apresentadas por Schnitzer & Khan (1978) citado por VanLoon & Duffy (2000).

Os óxidos também apresentam uma maior afinidade entre um metal ou outro, o que segundo Gerth & Brümmer (1983) citado em Schwertmann & Taylor (1989) seguem a seguinte ordem de preferência ou afinidade de adsorção obtidas para a goethita e a hematita: Cu > Pb > Zn > Cd > Co > Ni > Mn, o que explicaria por sua vez uma maior fração de Zn ligada aos óxidos em relação às concentrações de Ni.

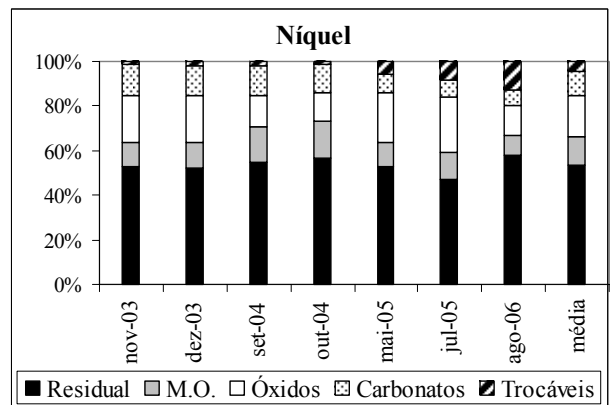


Figura 4 – Distribuição das frações sólidas do Ni nos diferentes compartimentos geoquímicos, obtidos através da análise de sete amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006

Avaliação da mobilidade do Zn e Ni

A mobilidade e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos diminui de acordo com o aumento da fase da extração sequencial, que segundo Banerjee (2003) é maior nas primeiras fases diminuindo progressivamente da F1 à F5. A literatura científica (Horowitz, 1991; Dahl, 2005; Lee et al., 2005; Singh et al., 2005) também considera os metais contidos nas fases 1 e 2 como os mais facilmente disponíveis de serem liberados dos sedimentos para o ambiente aquático, o que poderia ocorrer devido a alterações no pH ou por efeito de massa. Assim,

alguns autores como Perin et al. (1985) desenvolveram estudos que procuraram quantificar o risco da presença de metais segundo a sua proporção nessas duas fases. Segundo essa classificação, pode-se inferir que o Zn, conforme Tabela 5, representaria um alto risco ao ambiente ($F1+F2>30\%$).

Mesmo considerando as concentrações contidas nas duas frações de maior mobilidade ($F1+F2$), ainda assim, estes valores (Tabela 5) se situam acima do valor de referência de *background* ($47,45 \mu\text{g g}^{-1}$).

Tabela 5 – Soma das frações consideradas de maior mobilidade (F1 e F2)

Metais	Concentração total média ($\mu\text{g g}^{-1}$)	F1+F2 (%)	Conc. de maior mobilidade ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Zn	330,41	32,30	106,72
Ni	13,58	15,60	2,12

Ao se focar o Ni, este seria classificado como de risco médio ($F1+F2<30\%$) e a soma de suas concentrações mais móveis abaixo do valor de referência local ($4,89 \mu\text{g g}^{-1}$). Além disso, para El-Azim & El-Moselhy (2005), baixas concentrações de metais nas duas primeiras fases do procedimento de extração seqüencial indicariam sedimentos relativamente não-poluídos.

De qualquer forma é importante considerar que a especiação dos elementos traço poderá variar com o tempo dependendo não só do pH, mas do número e acessibilidade de adsorção a novos *sites* de ligação. Segundo Hlavay et al. (2004), as formas solúveis e trocáveis dos íons metálicos diminuem com o tempo caso existam novos componentes sólidos presentes no ambiente e que sejam capazes de adsorver esses metais mais fortemente como é o caso de óxidos e matéria orgânica.

Assim, deve-se levar em consideração as concentrações totais de cada metal e sua distribuição nas outras fases, já que no caso do Zn as concentrações totais são muito elevadas em relação ao *background* local. E nessa linha de raciocínio, Lim & Kiu (1995) sugerem que deve-se considerar as concentração nas fases 1, 2, 3 e 4, pois segundo os autores, estas quatro frações também possuem um grande potencial em ser liberado para o ambiente, sendo favorecidos tanto por alterações nas condições do ambiente (pH e Eh) como devido à presença de quelantes naturais ou sintéticos. Essa afirmação reforça o potencial de liberação de ambos os metais

(Zn e Ni) para o ambiente, com maior risco novamente apresentado pelo Zn que possui apenas 21% ligado à fração residual, enquanto o Ni que tem concentrações menores em relação ao *background* possui 53,6% da sua concentração ligada à fração residual ou de menor mobilidade.

É importante ressaltar que esses resultados foram obtidos para amostras de sedimentos fluviais em suspensão dentro de um ambiente de transição, e que portanto os riscos avaliados poderão potencialmente ocorrer quando estes sedimentos aportarem em um outro corpo d'água ou lago que estejam sofrendo algum tipo de alteração (exemplo: dragagem), sendo acidificado por efluentes industriais ou por outras ações antrópicas como mineração.

CONCLUSÕES

Os metais analisados (Ni e Zn) apresentaram concentrações totais acima dos padrões utilizados como *background* local. As concentrações obtidas foram em média três vezes maiores que os valores de base ou *background*. Essa condição caracteriza de forma bastante evidente a contribuição da ação antrópica no processo de enriquecimento de metais nos sedimentos coletados nessa bacia urbana.

Com a aplicação da metodologia de extração seqüencial para os metais selecionados (Zn e Ni), pôde-se concluir que, para o Zn, as maiores concentrações foram identificadas nas Fases 1 e 2 da extração seqüencial (32,3%) e no compartimento dos óxidos (41,3%) indicando com isso uma maior facilidade de mobilização deste metal para a fase solúvel caso ocorram variações no pH e/ou no Eh.

No caso do Ni, a maior concentração ocorreu na fase residual ou cristalina (53,6%), o que representa uma menor mobilidade desse elemento em ambientes aquáticos. Por outro lado, verificou-se também que a concentração do Ni no compartimento matéria orgânica foi quase três vezes maior que o Zn em decorrência da maior afinidade do Ni em se ligar a este compartimento.

A metodologia de extração seqüencial mostrou-se como uma ferramenta importante para se distinguir a potencialidade dos sedimentos em liberar metais em diferentes ambientes aquáticos. Porém, a sua relativa complexidade e necessidade de grandes investimentos em tempo e recursos financeiros, indicam a necessidade de se utilizar metodologias mais simplificadas, como por exemplo a da União Européia (BCR), que podem reduzir os custos e o consumo de tempo através da redução do

número de fases desenvolvidas durante os procedimentos da metodologia.

REFERÊNCIAS

- BANERJEE, A. D. K. Heavy Metal Levels and Solid Phase Speciation in Street Dusts of Delhi, India. *Environmental Pollution*, v.123, 2003, p.95-105.
- BIRD, G.; BREWER, P. A.; MACKLIN, M. G.; BALTEANU, D.; DRIGA, B.; SERBAN, M.; ZAHARIA, S. The Solid State Partitioning of Contaminant Metals and As in River Channel Sediments of the Mining Affected Tisa Drainage Basin, Northwestern Romania and Eastern Hungary. *Applied Geochemistry*, v.18, 2003, p.1583-1595.
- BUYKX, S. E. J.; BLEIJENBERG, M.; VAN DEN HOOP, M. A. G. T.; LOCH, J. P. G. The Effect of Oxidation and Acidification on the Speciation of Heavy Metals in Sulfide-Rich Freshwater Sediments Using a Sequential Extraction Procedure. *Journal Environmental Monitorin*, v.2, 2000, p.23-27.
- CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R. Kinetics of Element Release during Combined Oxidation and pHstat Leaching of Anoxic River Sediments. *Applied Geochemistry*, v.20, 2005, p.1169-1179.
- DAHL, A. L. *Comparison of Direct and Operational Methods for Probing Metal Bioavailability and Speciation in Aquatic Systems*. Illinois: Proquest, 2005.
- EL-AZIM, H. A.; EL-MOSELHY, KH. M. Determination and Partitioning of Metals in Sediments along the Suez Canal by Sequential Extraction. *Journal of Marine Systems*, v.56, 2005, p.363-374.
- GONZALEZ, A. E.; RODRIGUEZ, M. T.; SANCHEZ, J. C. J.; ESPINOSA, A. J. F.; DE LA ROSA, F. J. B. Assessment of Metals in Sediments in a Tributary of Guadalquivir River (Spain). Heavy Metal Partitioning and Relation between the Water and Sediment System. *Water, Air and Soil Pollution*, v.121, 2000, p.11-29.
- GUÉGUEN, C.; DOMINIK, J.; PARDOS, M.; BENNINGHOFF, C.; THOMAS, R. L. Partition of Metals in the Vistula River and in Effluents from Sewage Treatment Plants in the Region of Cracow (Poland). *Lakes & Reservoirs: Research and Management*, v.5, 2000, p.59-66.
- HLAVAY, J.; PROHASKA, T.; WEISZ, M.; WENZEL, W. W.; STINGEDER, G. J. Determination of Trace Elements Bound to Soils and Sediment Fractions. *International Union of Pure Applied Chemistry*, v.76, n.2, 2004, p.415-442.
- HOROWITZ, A. J. *A primer on sediment-trace element chemistry*. 2 ed. Chelsea, EUA: Lewis Publishers, 1991.
- HOROWITZ, A. J.; ELRICK, K. A.; SMITH, J. J. Estimating Suspended Sediment and Trace Element Fluxes in Large River Basins: Methodological Considerations as Applied to the NASQAN Programme. *Hydrological Processes*, v.15, 2001, p.1107-1132.
- LEE, P. K.; BAILLIF, P.; TOURAY, J. C. Geochemical Behaviour and Relative Mobility of Metals (Mn, Cd, Zn, and Pb) in recent Sediments of a Retention Pond along the A-71 Motorway in Sologne, France. *Environmental Geology*, v.32, n.2, 1997, p.142-152.
- LEE, P. K.; YU, Y. H.; YUN, S. T.; MAYER, B. Metal Contamination and Solid Phase Partitioning of Metals in Urban Roadside Sediments. *Chemosphere*, v.60, n.5, 2005, p.672-689.
- LIM, P.; KIU, M. Determination and Speciation of Heavy Metals in Sediments of the Juru River, Penang, Malaysia. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.35, 1995, p.85-95.
- MA, L. Q.; RAO, G. N. Chemical Fractionation of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in Contaminated Soils. *Journal Environmental Quality*, v.26, 1997, p.259-264.
- MARTIN, R.; SANCHEZ, D. M.; GUTIERREZ, A. M. Sequential Extraction of U, Th, Ce, La and Some Heavy Metals in Sediments from Ortigas River, Spain. *Talanta*, v.46, 1998, p.1115-1121.
- MUDROCH, A.; AZCUE, J. *Manual of Aquatic Sediment Sampling*. Florida, EUA: CRC Press, 1995.
- MUDROCH, A.; AZCUE, J.; MUDROCH, P. *Manual of Physico-Chemical Analysis of Aquatic Sediments*. Florida, EUA: CRC Press, 1997.
- PERIN, G.; FABRIS, R.; MANENTE, S.; WAGENER, R. A.; HAMACHER, C.; SCOTTO, S. A Five-Year Study on the Heavy Metal Pollution of Guanabara Bay Sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and Evaluation of the Metal Bioavailability by Means of Geochemical Speciation. *Water Resources*, v.31, n.12, 1997, p.3017-3028.
- POLETO, C.; MERTEN, G. H.; SILVEIRA, A. L. L. Socio-Economic Impacts on Fluvial System an Urban Watershed in Southern Brazil. In: *International Conference on Urban Drainage – ICUD, X*, Copenhagen, Dinamarca, 2005.
- POLETO, C.; GONÇALVES, G. R. Qualidade das Amostras e Valores de Referência. In: Poleto, C.; Merten, G. H. (Orgs.). *Qualidade dos Sedimentos*. Porto Alegre: ABRH, 2006.
- ROBERTSON, D. J.; TAYLOR, K. G.; HOON, S. R. Geochemical and Mineral Magnetic Characterisation of Urban Sediment Particulates, Manchester, UK. *Applied Geochemistry*, v.18, 2003, p.269-282.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron Oxides. In: Dixon, J. B.; Weed, S. B. *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America: Madison, Wisconsin, USA, 1989.

- SINGH, K. P.; MOHAN, D.; SINGH, V. K.; MALIK, A. Studies on Distribution and Fractionation of Heavy Metals in Gomti River Sediments – a Tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology*, v.312, 2005, p.14-27.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.; BISSON, M. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, v.51, 1979, p.844-851.
- VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. *Environmental Chemistry*. New York: Oxford University Press Inc., 2000.
- YUAN, C.; JIANG, G.; LIANG, L.; JIN, X.; SHI, J. Sequential Extraction of Some Heavy Metals in Haihe River Sediments, People's Republic of China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.73, 2004, p.59-66.

Zn And Ni In Fluvial Suspended Sediments And Their Potential Risk To Water Resources

ABSTRACT

Water resources have been severely impaired not only by hydrological alterations but especially by pollutant loads transferred from the watershed to the bodies of water. The fine sediments (fraction smaller than 2mm) are able to adsorb pollutants such as metals, which makes them a good indicator of pollutants transported in the watershed and of the risks to the aquatic systems. This work aims to verify the enrichment of fluvial suspended sediment by Zn and Ni in an urban watershed in Porto Alegre, Southern Brazil. The studies on total and sequential concentration were performed on suspended sediment samples collected between 2003 and 2006. To evaluate the metal enrichment total acid digestion and sequential extraction methods were used to determine the concentrations of Zn and Ni. High concentrations of Zn and Ni were found in the samples, some of them three times higher than the background value. The sequential extraction studies have shown that Zn is a greater risk to the aquatic environment for it can be adsorbed in the oxides and it can be released with pH and Eh changes. Most Ni concentrations are in the residual phase, which reduces its mobility in aquatic environments.

Key-words: Suspended sediments; metals; sequential extraction; mobility.