

**CONTAMINAÇÃO DE SEDIMENTOS FLUVIAIS POR METAIS PESADOS NAS
PROXIMIDADES DE UMA INDÚSTRIA METALÚRGICA EM MINAS GERAIS**

C.P. Jordão, J.L. Pereira, L.C. Gouvea, J.C. Pereira, W. Brune

ABSTRACT

Surface sediments were collected at four sampling sites ashore the Três Pontes and Paraíba rivers. The first one flows near a foundry of the Companhia Paraíba de Metais (Minas Gerais state, Brazil). A sequential extraction procedure was used to determine the levels of cadmium, lead, copper, and zinc in various geochemical fractions of the samples. It was detected metallic contamination downstream the foundry.

This site was able to hold considerable amounts of cadmium in available form (exchangeable fraction) and also significant portions of lead, copper and zinc, in potentially available form (reducible fraction) while the distribution pattern in other samples was quite different. Cadmium was principally associated with the carbonate fraction whereas both lead and copper were most concentrated in the residual fraction. On the other hand, zinc was predominantly retained by the reducible as well as by the residual fraction.

RESUMO

Amostras de sedimentos foram coletadas nas proximidades da Companhia Paraíba de Metais, às margens do ribeirão das Três Pontes e no rio Paraíba, em Minas Gerais. Foram avaliados os níveis de cádmio, chumbo, cobre e zinco associados às diferentes frações geoquímicas das amostras, utilizando a extração seqüencial de metais. Foi observada contaminação metálica do sedimento (amostra nº 3) coletado a jusante (um quilômetro de distância) da referida metalúrgica. A mesma amostra acusou ainda quantidade ponderável de cádmio na forma disponível (fração trocável), assim como predominância dos outros metais em forma potencialmente disponível (fração redutível). A distribuição desses quatro metais nas outras amostras ocorreu de modo peculiar; o cádmio mostrou preferência pela fração carbonácea; o chumbo e cobre acumularam-se na fração residual. Por outro lado, as frações redutível e residual foram as mais importantes na acumulação de zinco.

INTRODUÇÃO

É fato notório que metais pesados tóxicos concentram-se em sedimentos fluviais em consequência de atividades de mineração e metalurgia e do uso de seus compostos (Ward et al., 1977; Malm et al., 1989). Porém, informações sobre o nível total de poluentes metálicos em sedimentos não são suficientes para que se possa avaliar o grau de poluição, pois os metais distribuem-se individualmente nas diversas frações geoquímicas desse material. Somente parte dos metais acumulados torna-se disponível para os organismos aquáticos (Salomons & Förstner, 1980).

A extração seqüencial de metais, descrita por Tessier et al. (1979), emprega uma série de soluções extratoras na remoção seletiva dos metais das frações geoquímicas. Essas frações incluem as formas trocável (biodisponível), carbonácea, redutível, orgânica (potencialmente biodisponível) e residual (não biodisponível).

O esquema de extração seqüencial de Tessier et al. (1979) foi aplicado a amostras de sedimentos aquáticos coletadas em locais sujeitos à contaminação metálica de cádmio, chumbo, cobre e zinco, provenientes de rejeitos químicos da Companhia

Paraíba de Metais.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas quatro amostras de sedimentos de superfície, em sacos plásticos lavados abundantemente com solução diluída de ácido nítrico e água desmineralizada. Posteriormente, foram secas em estufas, a 105°C, por 24 horas, trituradas em gral de porcelana e peneiradas (<80 mesh).

Duas amostras foram coletadas a montante da Companhia Paraíba de Metais, no ribeirão das Três Pontes, em Igrejinha, Minas Gerais (Fig. 1). As duas amostras restantes foram coletadas a diferentes distâncias, a jusante dessa indústria, no ribeirão das Três Pontes e no rio Paraíba.

As extrações seqüencial, total e parcial de metais encontram-se sumariadas na Tabela 1. A extração seqüencial foi realizada em tubos de centrifuga de polietileno, de 50 ml de capacidade, com agitação manual ou mecânica, conforme a conveniência. Após cada extração seqüencial, a mistura obtida foi centrifugada, a 3000 rpm, por 30 minutos, sendo o sobrenadante de-

Tabela 1 – Procedimento de extração seqüencial, total (HF/HClO₄) e parcial (HNO₃) de metais de sedimentos.

Fração	Procedimento
Trocável	8 ml MgCl ₂ 1 M; pH 7; 1 h; agitação contínua.
Carbonácea	8 ml NaOAc 1 M; pH 5; 5 h; agitação contínua.
Redutível	20 ml NH ₂ OH.HCl 0,04 M em HOAc 25% (v/v); 6 h; 96 ± 3°C; agitação ocasional.
Orgânica	3 ml HNO ₃ 0,02 M + 5 ml H ₂ O ₂ 30% (p/v); pH 2; 2 h; 85 ± 2°C; agitação ocasional; 3 ml H ₂ O ₂ 30% (p/v); pH 2; 3 h; 85 ± 2°C; agitação ocasional; então 5 ml NH ₄ OAc 3,2 M em HNO ₃ 20% (v/v); pH 3,4; 0,5 h; agitação contínua.
Residual/Total/ Parcial	10 ml HNO ₃ 65% (p/v) até secura somente para análise total e parcial; 10 ml HF 48% (p/v)/2 ml HClO ₄ 70% (p/v) até próximo à secura: repetir a adição da mistura HF/HClO ₄ até abertura total da amostra, 2 ml HCl 37% (p/v) e diluir para 25 ml.

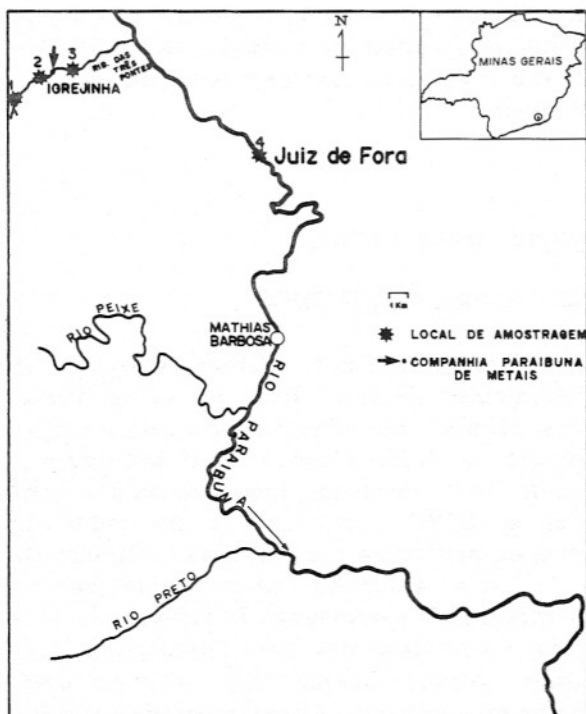


Figura 1 – Pontos de amostragem de sedimentos.

cantado para balão volumétrico, acidificado (pH 1) e analisado, quanto aos níveis de Cd, Pb, Cu e Zn extraídos.

Os níveis metálicos de cada fração foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica Carl Zeiss JENA, modelo AAS3, por aspiração direta da solução em

chama ar-acetileno. As extrações foram conduzidas em 1 g de cada três frações de amostras nas extrações seqüencial e parcial e em seis frações de amostras na extração total. Todos os reagentes usados foram de grau analítico p.a. Merck.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Embora a análise de solos, sedimentos e organismos aquáticos, por via de digestão ácida (HNO₃), possa servir como guia de contaminação metálica, poucas conclusões podem ser tiradas dos resultados dessa análise no que diz respeito à biodisponibilidade de metais ou, mesmo, à sua acumulação por organismos aquáticos (Salomons & Förstner, 1980; Jordão & Nickless, 1989a,b). Entretanto, a extração seqüencial de metais de sedimentos, utilizada neste trabalho, forneceu dados relevantes para a interpretação de níveis reais de contaminação. Pelos resultados da Tabela 2, o ataque de amostras de sedimentos com HNO₃ concentrado foi apenas parcial, não liberando a quantidade total do metal presente nos sedimentos, nem a quantidade representativa do metal disponível para os organismos aquáticos. Por exemplo, o ácido nítrico extraiu 81,62 µg Pb/g do sedimento da amostra nº 3, ao passo que a dissolução total desta amostra com a mistura HF/HClO₄ liberou 169,84 µg/g e a fração trocável (biodisponível) liberou somente 9,89 µg/g de chumbo.

Contudo, cita-se como vantagem de utilização de ácido nítrico na extração par-

cial de metais de sedimentos que todos os nitratos são solúveis e que esse ácido for-

Tabela 2 – Extração de Cd, Pb, Cu e Zn de sedimentos.

Fração	Amostra a, b			
	1	2	3	4
Cádmio				
Trocável	0,16	0,50	5,47	0,25
Carbonácea	0,71	1,01	3,29	0,97
Redutível	0,21	0,28	2,35	0,39
Orgânica	0,16	0,11	2,29	0,18
Residual	0,36	0,52	3,51	0,56
Soma das extrações individuais	1,60	2,42	16,91	2,35
Extração total (HF/HClO ₄)	1,22	1,45	18,70	2,83
Extração parcial (HNO ₃)	0,60	0,90	3,33	0,95
Chumbo				
Trocável	7,60	8,53	9,89	9,11
Carbonácea	7,32	8,61	29,87	10,63
Redutível	5,29	5,15	79,72	14,61
Orgânica	n.d.	2,26	15,96	16,32
Residual	10,65	16,98	29,11	18,49
Soma das extrações individuais	30,86	41,53	164,55	66,16
Extração total (HF/HClO ₄)	22,59	31,39	169,84	42,55
Extração parcial (HNO ₃)	10,41	14,09	81,62	36,03
Cobre				
Trocável	0,62	0,57	1,42	1,01
Carbonácea	0,20	2,31	24,92	2,51
Redutível	5,70	2,64	38,01	6,79
Orgânica	7,96	5,73	36,12	7,32
Residual	12,53	13,77	30,02	20,15
Soma das extrações individuais	26,91	25,02	130,49	37,30
Extração total (HF/HClO ₄)	26,59	20,13	134,39	34,00
Extração parcial (HNO ₃)	14,15	9,29	45,62	22,70
Zinco				
Trocável	0,84	5,14	55,98	4,85
Carbonácea	2,48	5,69	61,16	10,52
Redutível	18,69	12,78	86,19	29,19
Orgânica	3,79	7,12	59,20	6,99
Residual	16,25	25,04	45,99	26,09
Soma das extrações individuais	42,05	55,77	308,52	77,64
Extração total (HF/HClO ₄)	42,37	62,09	309,34	78,11
Extração parcial (HNO ₃)	35,54	68,16	228,72	50,54

a) Resultados expressos em µg/g.

b) Média de três amostras nas extrações seqüencial e parcial e de seis amostras na extração total.

n.d. - não detectável.

nece meio adequado para as determinações analíticas por absorção atômica, não produzindo as interferências típicas da utilização de outros ácidos inorgânicos.

O cádmio, obtido industrialmente, é um subproduto da extração de zinco de minérios, em virtude de ocorrer frequentemente associado ao zinco (Förstner & Wittmann, 1981). A contaminação, com cádmio, de sedimentos coletados próximo a regiões industrializadas (atividades de metalurgia) é conhecida (Förstner, 1978). As quantidades de Cd, Pb, Cu e Zn extraídas dos sedimentos pela mistura HF/HClO₄ (digestão total das amostras) foram maiores na amostra nº 3, coletada a jusante (cerca de um quilômetro de distância) da Companhia Paraibuna de Metais, no ribeirão das Três Pontes (Tabela 2).

É interessante notar a preferência do cádmio pelas frações carbonácea e residual (amostras nºs 1, 2 e 4, Tabela 2). Uma redução accidental do pH das correntes de água do ribeirão das Três Pontes ou do rio Paraibuna pode liberar o cádmio da fração carbonácea, mobilizando esse elemento para formas biodisponíveis. Ao mesmo tempo, a fração residual parece ser depósito importante desse elemento, imobilizando boa parte do cádmio no ambiente aquático. A porcentagem de cádmio trocável na amostra nº 3 (32% da soma total de Cd no sedimento, equivalente a 5,47 µg/g) ilustra o grau de contaminação desse sedimento, pois essa porção representa cádmio facilmente assimilável por organismos aquáticos. Em muitos países (União Soviética, Austrália, etc.), a concentração-limite de cádmio permitida em água potável é de 10 µg/l (Förstner & Wittmann, 1981). Normalmente, encontram-se somente pequenas frações de metais na fase trocável de sedimentos (Gupta & Chen, 1975; Gibbs, 1977). Por outro lado, a fração orgânica é de pouca valia na retenção do cádmio nos sedimentos estudados. A quantidade total de cádmio encontrada na amostra contaminada (nº 3) atingiu 18,70 µg/g (Tabela 2).

A contribuição da fração residual à soma das frações individuais de chumbo foi significativa, o que pode indicar a tendência desse elemento para assumir forma metálica não biodisponível (Tabela 2). A fração trocável, contribuindo com 6% da soma das extrações individuais no ponto de coleta nº 3, foi de pouca expressão na retenção desse elemento. No entanto, a periculosidade da contaminação do chumbo per-

siste, pelas seguintes razões: sua associação (~48%) à forma redutível, potencialmente biodisponível; sua fácil hidrossolubilidade; e a freqüente alteração físico-química do sistema aquático (pH, força iônica e potencial redox). Atividades de drenagem de sedimentos, por exemplo, podem promover alterações desse tipo, facilitando a mobilização dos metais entre as várias frações geoquímicas de sedimentos e a coluna de água (Gambrell et al., 1980).

A quantidade total de chumbo na amostra nº 3 (169,84 µg/g, Tabela 2) não diferiu muito da quantidade (155 µg/g) encontrada em sedimentos do rio Reno (Alemanha), considerado rio moderadamente contaminado com chumbo (Malm et al., 1989).

Em geral, o cobre foi encontrado na forma não disponível, associado às frações residual e orgânica (amostras nºs 1, 2 e 4, Tabela 2). Embora a matéria orgânica de sedimentos seja considerada de grande importância na retenção de cobre (Presley et al., 1972), a fração residual foi preponderante na retenção desse elemento. A preferência do cobre pelas frações residual e orgânica é, normalmente, observada em sedimentos (Tessier et al., 1979) e solos (McLaren & Crawford, 1973). Provavelmente, durante a extração seqüencial, parte do cobre liberado na etapa de oxidação da fração orgânica foi reabsorvido pela matéria orgânica refratária, resistente ao ataque de água oxigenada. Somente após o ataque da amostra pela mistura HF/HClO₄, o cobre foi liberado da fração residual.

Maior teor do cobre (~76%) foi encontrado nas formas potencialmente disponíveis na amostra nº 3, ao passo que somente cerca de 1% da soma das frações individuais localizou-se na fração trocável. A retenção de cobre nesse sedimento ocorreu na seguinte ordem: redutível > orgânica > residual > carbonácea > trocável.

A quantidade total de cobre presente na amostra nº 3 (134,39 µg/g) indica que esse sedimento estava contaminado, comparado com os 86 µg/g de cobre encontrado no rio Reno, considerado moderadamente poluído com cobre (Malm et al., 1989).

O zinco é o menos tóxico dos metais estudados. Nem o nível relativamente elevado de 309,34 µg/g, na amostra nº 3 (Tabela 2), coletada a jusante da Companhia Paraibuna de Metais, é preocupante em termos de contaminação. Assim como ocorreu com o cádmio, chumbo e cobre, o zinco

foi encontrado em todas as frações geoquímicas dos sedimentos estudados. A ordem decrescente de preferência do zinco por essas frações, nessa amostra, foi a seguinte: redutível > carbonácea > orgânica > trocável > residual.

CONCLUSÃO

O rio Paraíba serve como fonte de abastecimento para estações de tratamento d'água de diversas cidades ribeirinhas. A distribuição normal de água potável nessas localidades tem sido interrompida por motivo de vazamentos de lama tóxica prove-

niente de acidentes na Companhia Paraíba de Metais, atingindo o rio Paraíba. Embora os níveis metálicos encontrados nesse rio não sejam preocupantes, sedimentos, coletados no ribeirão das Três Pontes, apresentam-se contaminados com metais pesados, restringindo, nesse ambiente físico, o pleno desenvolvimento da vida aquática.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pela concessão de bolsa de pesquisa ao primeiro autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FÖRSTNER, U. (1978) Sources and sediment associations of heavy metals in polluted coastal regions. In: Ahrens, L.H. (ed.) Origin and distribution of the elements. Pergamon Press, p.849-866;
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. (1981) Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, 486p.
- GAMBRELL, R.P.; KHALID, R.A.; PATRICK JR., W.H. (1980) Chemical availability of mercury, lead, and zinc in Mobile Bay sediment suspensions as affected by pH and oxidation-reduction conditions. Environ. Sci. Technol., **14**: 431-436.
- GIBBS, R.J. (1977) Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. Geol. Soc. Am. Bull., **88**: 829-843.
- GUPTA, S.K. & CHEN, K.Y. (1975) Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. Environ. Technol. Lett., **10**: 129-158.
- JORDÃO, C.P. & NICKLESS, G. (1989a) Chemical associations of Zn, Cd, Pb and Cu in soils and sediments determined by the sequential extraction technique. Environ. Technol. Lett., **10**: 743-752.
- JORDÃO, C.P. & NICKLESS, G. (1989b) An evaluation of the ability of extractants to release heavy metals from alga and mollusc samples using a sequential extraction procedure. Environ. Technol. Lett., **10**: 445-451.
- MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M.; AZCUE, J.M.P. (1989) Heavy metal concentrations and availability in the bottom sediments of the Paraíba do Sul-Guandu river system, RJ, Brazil. Environ. Technol. Lett., **10**: 675-680.
- MCLAREN, R.G. & CRAWFORD, D.V. (1973) Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. J. Soil Sci., **24**: 172-181.
- PRESLEY, B.J.; KOLODNY, Y.; NISSENBAUM, A.; KAPLAN, I.R. (1972) Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia. II. Trace element distribution in interstitial water and sediment. Geochim. Cosmochim. Acta, **36**: 1073-1099.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. (1980) Trace metal analysis on polluted sediments. Part II: Evaluation of environmental impact. Environ. Technol. Lett., **10**: 506-517.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., **51**: 844-851.
- WARD, N.I.; BROOKS, R.R.; ROBERTS, E. (1977) Silver in soils, stream sediments, water and vegetation near a silver mine and treatment plant at Maratoto, New Zealand. Environ. Pollut., **13**: 269-280.