

UTILIZAÇÃO DO AVS-SEM PARA DETERMINAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM SEDIMENTOS DE ÁREA DE BENEFICIAMENTO DE ZINCO

Lívia Ribeiro de Souza¹; Ana Cláudia Queiroz Ladeira¹

¹Setor de Tecnologia Mineral, Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear
Avenida Pres. Antônio Carlos, 6.627, Belo Horizonte, MG, 31270-901.

lrs@cdtn.br; ana.ladeira@cdtn.br

RESUMO

Nesse trabalho, foi realizado um estudo da contaminação por metais na região de Três Marias-MG. O estudo da contaminação foi realizado através da determinação dos teores de cádmio, cobalto, cobre, níquel, chumbo e zinco em amostras de sedimentos do rio São Francisco, no córrego Consciência e no córrego Lavagem. A análise química dos metais em sedimentos foi realizada segundo a norma EPA 821-R-91-100 (USEPA, 1991). Este método é utilizado para a caracterização da biodisponibilidade desses metais, através da extração dos sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS – *Acid Volatile Sulfide*) e dos metais extraídos simultaneamente (SEM – *Simultaneous Extracted Metals*). Também foram determinados os teores dos metais totais, sendo esses valores comparados com os limites da Resolução CONAMA n° 420/09. Verifica-se uma contaminação por zinco e cádmio em pontos localizados no Rio São Francisco e córrego Consciência, sendo que para esses metais os teores são superiores ao limite de investigação industrial sugerido pela CONAMA. As análises dos sedimentos próximos aos atuais pontos de liberação de efluentes industriais estão abaixo do limite de prevenção da CONAMA e são muito inferiores aos valores do antigo ponto de liberação situado no córrego Consciência.

PALAVRAS-CHAVE: AVS-SEM, sulfeto, sedimento, Três Marias.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Histórico

O rio São Francisco nasce na serra da Canastra, município de São Roque de Minas (MG) e sua bacia estende-se pelos Estados de Minas Gerais, Bahia, Goiás, Pernambuco, Sergipe e Alagoas, além do Distrito Federal, representando 7,5% do território brasileiro. O processo de ocupação da região de Três Marias está associado a três fatores principais: aos incentivos fiscais da Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste (SUDENE) na região de Pirapora, à construção da Hidrelétrica da Cemig e, posteriormente, à chegada da Companhia Mineira de Metais CMM em Três Marias (Ribeiro, 2004).

A chegada à cidade da CMM, sendo esta uma indústria de beneficiamento de zinco, trouxe mudanças positivas para a economia local, entretanto, ocasionou também problemas relacionados à contaminação ambiental. O principal impacto ocasionado pela indústria de zinco foi a disposição final do rejeito que, até a década de 80, foi armazenado diretamente sobre solo. Soma-se a isto a liberação dos efluentes líquidos lançados diretamente no Córrego Consciência neste mesmo período. Em 1983, a primeira barragem de rejeito entrou em funcionamento, localizada à margem do Rio São Francisco, onde todo o resíduo do processamento de zinco era armazenado diretamente sobre o solo, condições que persistiram até 2002.

A disposição inadequada desse material ocorrida antes de 2002 pode, devido à suscetibilidade de liberação de metais como Zn, comprometer a qualidade das águas, sedimentos e solos, agravada pela grande quantidade desse material que foi carregada pelo escoamento superficial durante os períodos chuvosos. Atualmente, existe um sistema de drenagem das águas e dos sólidos nessa primeira barragem, o material coletado pelo dique é lançado para a estação de tratamento de efluentes e, posteriormente, a água é lançada no Rio São Francisco em condições ambientalmente regulamentadas. Em 2002, começou a funcionar uma segunda barragem, localizada no Córrego da Passagem, a 6 km da planta, atendendo às exigências dos órgãos ambientais e diminuindo o risco de contaminação ambiental.

1.2 AVS/SEM

Um método tradicional de se estimar o potencial de biodisponibilidade de metais nos sedimentos é a quantificação dos sulfetos e dos metais ligados a esses, respectivamente denominados sulfetos volatilizáveis por acidificação (*Acid Volatile Sulfides* - AVS) e metais extraídos simultaneamente (*Simultaneously Extracted Metals* – SEM) (USEPA, 1991). Os sulfetos volatilizáveis são, na maioria, sulfetos livres, FeS, Fe₃S₄, assim como sulfetos de outros materiais divalentes com Cu, Ni, Zn, Cd e Pb. Operacionalmente, os AVS são definidos como sulfetos liberados pelo ataque do sedimento com ácido clorídrico 6 mol L⁻¹ (Jong e Parry, 2004).

Muitos estudos têm demonstrado que a toxicidade aos organismos bentônicos, normalmente não se manifesta quando a concentração de AVS excede a soma molar da concentração de metais simultaneamente extraídos (SEM) no sedimento (Jong e Parry, 2004; Di Toro *et al.*, 1992). Dessa forma, tem-se que:

ΣSEM > AVS : sedimentos potencialmente tóxicos

ΣSEM < AVS : sedimentos não tóxicos

Esse fato se baseia na propriedade de que os sulfetos de alguns cátions metálicos divalentes (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn), apresentam baixa constante de solubilidade. Assim, esses metais são removidos da fração solúvel por precipitação. Na aplicação da norma SEM-AVS para um metal específico, deve-se considerar que os metais competem entre si para se ligarem ao sulfeto, conforme a sua solubilidade. Na ordem do menos solúvel para o mais solúvel, tem-se: LogK_{Cu} < LogK_{Pb} < LogK_{Cd} < LogK_{Zn} < LogK_{Ni}. Dessa forma, o sulfeto se ligará preferencialmente ao Cu e, havendo excesso de sulfeto, após a ligação

com o Cu, então ocorrerá ligação com Pb e Cd. Se ainda houver excesso, após ligação com Cu, Pb e Cd, somente então o sulfeto se ligará ao Zn e Ni, os dois elementos mais solúveis (Almeida, 2010).

Em estudos mais recentes (De Jonge *et al.*, 2010), foram relatados casos em que organismos bentônicos invertebrados acumulam metais, mesmo quando $\Sigma SEM < AVS$. Isso pode ser explicado pelo fato que organismos bentônicos, que vivem a maioria do tempo no sedimento, ingerem partículas de sedimento como sua principal fonte de alimento, levando a bioacumulação de metais.

O objetivo deste trabalho foi a avaliação da contaminação através da determinação dos sulfetos volatilizáveis por acidificação e dos metais simultaneamente extraídos presentes em amostras de sedimentos da região de Três Marias pelo método AVS-SEM (*Acid Volatile Sulfite e Simultaneously Extracted Method*). O procedimento seguido (AVS-SEM) é descrito pela norma EPA 821-R-91-100. Os elementos metálicos analisados foram Cd, Co, Cu, Pb, Ni e Zn. Esta região foi escolhida, pois sofreu um dano ambiental em um passado recente, mas atravessa um processo de recuperação onde a atual empresa que explora o zinco tem implementado medidas corretivas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Área de estudo

A área de estudo está localizada em Três Marias, Minas Gerais. Os pontos de coleta são descritos na Tabela 1 e na Figura 1.

Tabela 8 - Descrição dos pontos de coleta das amostras.

Ponto	Latitude	Longitude	Descrição do ponto *
PSF01	18°12'37,1''	45°15'52,8''	Rio São Francisco na jusante da barragem de Três Marias.
PSF03	18°10'49,5''	45°14'20,5''	Ponto de captação de água pela indústria no rio São Francisco.
PSF05	18°11'01''	45°14'41''	Ponto central em relação ao dique de rejeitos.
PSF06	18°10'42,4''	45°14'16,8''	Ponto de lançamento de efluentes industriais da VM no rio São Francisco.
PCS01	18°10'47''	45°14'15,3''	Córrego Consciência (antigo ponto de disposição de rejeitos).
PLV01	18°10'19,3''	45°11'49,9''	Córrego Lavagem

*Tundisi, J. G., Faria, R. Avaliação das condições físicas, químicas, biológicas e toxicológicas da Represa de Três Marias e do Rio São Francisco (Trecho Represa Três Marias – Rio Abaeté). Instituto Internacional de Tecnologia.

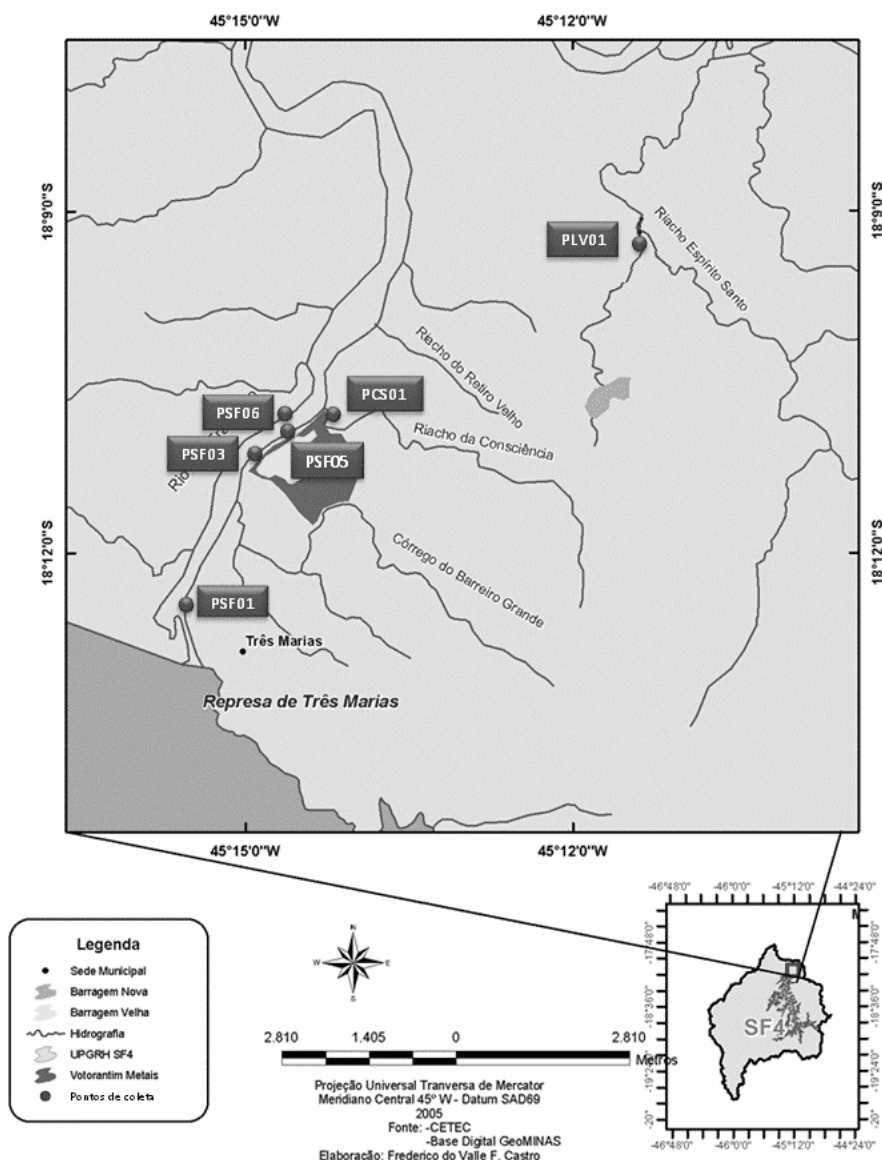


Figura 1 - Mapa da jusante do Rio São Francisco com a represa de Três Marias.

Determinação da Umidade: através da técnica de peso constante, transferindo uma alíquota de aproximadamente 5 g de sedimento para um vidro de relógio de massa conhecida e pesando-a. A seguir, o sedimento foi seco na estufa em temperatura entre 103-105°C. O sedimento foi pesado sucessivas vezes até peso constante. A razão de sedimento seco para sedimento úmido foi calculada dividindo a massa do material seco pela massa úmida.

Soluções: A solução de **tiosulfato de sódio** foi obtida, transferindo-se 6,275 g do reagente para o balão de 1 litro. Também foi adicionado 0,05 g de Na_2CO_3 , com a função de estabilizar a tiosulfato, tampando a solução e evitando a precipitação do enxofre em meio ácido. O volume foi completado com água deionizada. A solução de **sulfeto de sódio** foi obtida transferindo 11,993 g de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para um balão volumétrico de 1 litro. O volume foi completado com água deionizada. A solução de **ácido clorídrico** utilizada na extração foi preparada adicionando-se 500 mL de HCl concentrado em um balão volumétrico de 1 litro. O volume foi completado com água deionizada. A solução de **hidróxido de sódio** utilizada como agente complexante do sulfeto foi preparada adicionando-se 20 g de NaOH em um balão de 1 litro. O volume foi completado com água deionizada.

Determinação da Concentração dos metais no sedimento: A determinação da concentração de metais totais no sedimento foi feito através do ataque de aproximadamente 2,5 g de sedimento seco com 25 mL de ácido fluorídrico até evaporação. Após essa etapa foram adicionados 25 mL de água régia. O teor dos metais foi determinado em um equipamento Varian, modelo AA240FS, pelo método da chama.

Determinação dos sulfetos volatilizados por acidificação (AVS): A metodologia aplicada para determinação dos sulfetos volatilizados por acidificação foi baseada na norma EPA 821-R-91-100 (USEPA, 1991). O aparato utilizado para os ensaios de AVS-SEM é composto por balão de reação de 250 mL, garrafa lavadeira de gás de 100 mL com 80 mL de NaOH 0,5 mol L⁻¹ e mangueiras de silicone. Para cada análise, adicionava-se 100 mL de água Milli-Q no balão de reação e iniciava-se o processo de deaeração purgando nitrogênio por 10 minutos antes da adição da amostra de sedimento. Alíquotas de aproximadamente 10 g de sedimento, ainda úmidas, foram adicionadas ao balão de reação. Após a adição, o sistema foi purgado novamente com nitrogênio por 10 minutos e, então, foram adicionados 20 mL de ácido clorídrico 6 mol L⁻¹. O sistema foi mantido sob agitação e fluxo de nitrogênio constante em 56 mL min⁻¹ por 2 horas. Após esse período, desligou-se a agitação e o fluxo de nitrogênio, e a solução de hidróxido de sódio da garrafa lavadeira de gás foi transferida para um balão de 100 mL, o volume completado com água deionizada Mill-Q e a solução obtida foi armazenada para leitura no espectrofotômetro de UV-Vis. O material presente no balão de reação foi filtrado numa membrana de 0,45µm da Millipore, sendo o filtrado transferido para um balão de 200 mL e o volume completado com água ultrapura. Essa nova solução foi armazenada para determinação dos teores de metais pesados por absorção atômica utilizando um equipamento Varian, modelo AA240FS, pelo método da chama.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os teores de sulfetos volatilizáveis por acidificação e de metais extraídos simultaneamente por grama de sedimento seco. Os dados mostram que os pontos PSF01, PSF03 e PSF05 não apresentaram concentrações de sulfetos (AVS) detectáveis pelo método. As maiores concentrações de sulfeto estão associadas ao ponto PCS01, antigo sítio de disposição de rejeitos da indústria de zinco. Como os efluentes eram liberados diretamente no córrego Consciência, sem tratamento, a concentração de sulfetos volatilizáveis neste ponto é elevada, e pode apresentar potencial de contaminação ambiental. O ponto PSF06 também apresenta teores de sulfeto quantificáveis, ou seja, 0,01 µmol g⁻¹, (0,33 mg/kg de sedimento seco), porém menores que o ponto PCS01, 1,93 µmol g⁻¹ (61,82 mg/kg de sedimento seco).

Tabela 9 - Sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) em µmol g⁻¹, metais simultaneamente extraídos µmol g⁻¹ e somatório das concentrações dos metais (ΣSEM)

Amostra	AVS	Cu	Co	Ni	Pb	Zn	Cd	ΣSEM
PSF01	<l.d.	0,04	0,05	0,05	0,01	0,22	<l.d.	0,37
PSF03	<l.d.	0,18	0,19	0,08	0,06	0,63	<l.d.	1,14
PSF05	<l.d.	0,18	0,19	0,06	0,08	5,26	<l.d.	5,77
PLV01	0,01	0,11	0,12	0,08	0,08	2,45	<l.d.	2,84
PSF06	0,01	1,15	1,24	0,07	1,47	129,51	0,30	133,74
PCS01	1,93	1,52	1,63	0,26	1,98	132,40	0,40	138,19

Uma vez que os pontos PSF01, PSF03 e PSF05 estão localizados no rio São Francisco antes do empreendimento industrial e o PLV01 está localizado após o novo ponto de lançamento de resíduos, os teores de metais extraídos pela técnica (ΣSEM) são baixos. Utilizando a comparação entre o ΣSEM e o AVS proposto pela norma EPA 821/R-91-100, pode-se dizer que todos os sedimentos são potencialmente tóxicos, ou seja:

$\Sigma SEM > AVS$: sedimentos potencialmente tóxicos

Para as amostras dos pontos PSF06 e PCS01, o somatório dos metais extraídos simultaneamente é elevada, sendo a contribuição do zinco é substancialmente maior. Na amostra PSF06 apenas o teor de cobre já seria suficiente para precipitar todo o sulfeto (considerando que o cobre forma um precipitado com menor solubilidade). Entretanto, de acordo com a literatura (Silva (2007)), mesmo quando o somatório dos metais extraídos simultaneamente é muito superior aos teores de sulfeto volatilizado por acidificação, é necessário determinar o carbono orgânico total (f_{COT}) nessas amostras para avaliar o grau de toxicidade. Na Figura 2 é apresentado o critério utilizado para determinar o grau de toxicidade do sedimento, ou seja, se este é de toxicidade não provável, incerta ou provável.

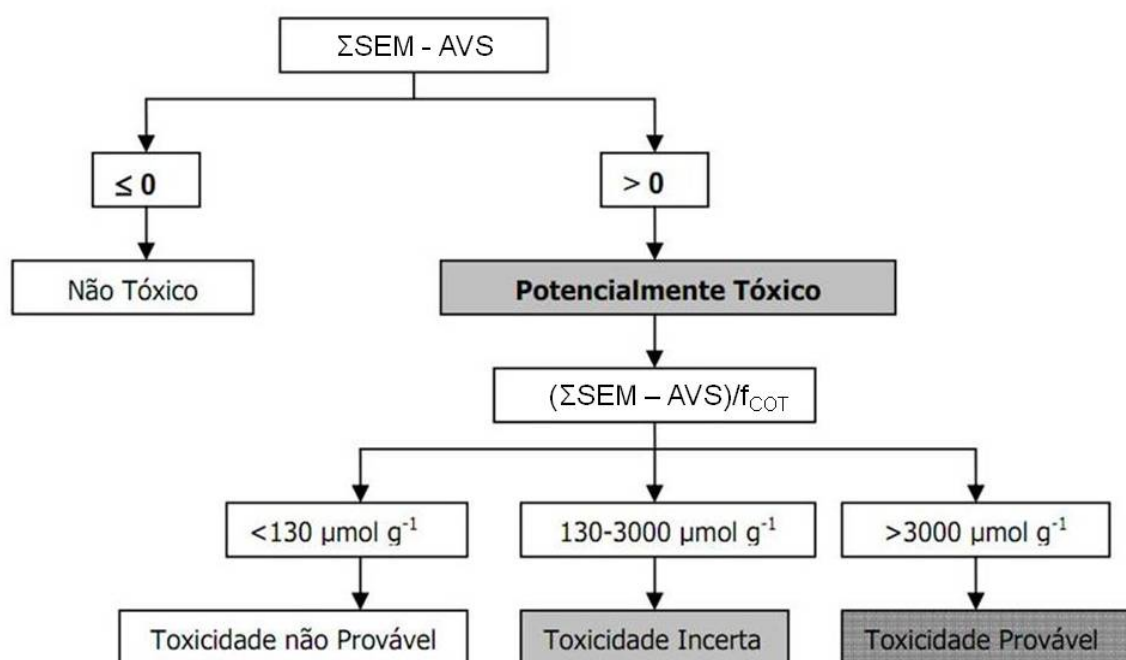


Figura 2 - Diagrama da avaliação da toxicidade dos metais extraídos simultaneamente.

De acordo com as análises químicas dos teores totais de metais do sedimento apresentados na Tabela 3, os pontos PCS01 e PSF06 apresentam concentrações superiores aos limites estipulados pela CONAMA, 2009. Esses pontos estão associados ao córrego Consciência, antigo local de liberação de rejeitos e ao rio São Francisco, próximo ao córrego, respectivamente. Nesses sedimentos, os teores são superiores ao limite de prevenção para quase todos os metais. O limite de prevenção diz respeito à concentração limite de determinada substância no solo, tal que o solo seja capaz de sustentar as suas funções principais. Os teores mais preocupantes são os de zinco e cádmio, situados acima dos teores de investigação industrial, o que implica a existência de riscos potenciais, diretos ou indiretos a saúde humana, considerando um cenário padronizado de exposição. Esses elevados teores são devidos à liberação de rejeitos sem tratamento no século passado, aumentando lenta e gradualmente os teores desses metais.

Os pontos PLV01, PSF01, PSF03 e PSF05 apresentam concentrações abaixo dos níveis de prevenção estipulados pela CONAMA (exceto para o níquel no PLV01). Especificamente para o ponto PLV01, este fato vem de encontro com os resultados do AVS/SEM sendo um indicativo de que os processos de tratamento de rejeitos na nova barragem da Votorantim Metais Ltda. são eficientes na minimização da contaminação.

Tabela 10 - Concentrações (mg kg^{-1} de sedimento seco) de metais simultaneamente extraídos (Cu, Co, Ni, Pb, Zn e Cd), limite de detecção experimental (LDE) e os limites de prevenção e investigação estipulados pelo CONAMA 2009.

Amostra	mg/kg de sedimento					
	Zn	Cd	Ni	Cu	Pb	Co
PLV01	203	<LD	33,8	<LD	26	21,4
PSF01	25	<LD	9,8	<LD	<LD	<LD
PSF03	79	<LD	35	<LD	22,5	10,1
PSF05	360	<LD	31,9	<LD	21,5	12,6
PSF06	10200	26	21,9	89	355	13,2
PCS01	10300	41	30	130	522	10
LDE	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Prevenção	300	1,3	30	60	72	25
I. Agrícola	450	3	70	200	180	35
I. Residencial	1000	8	100	400	300	65
I. Industrial	2000	20	130	600	900	90

4. CONCLUSÃO

As amostras de sedimento recolhidas na região de Três Marias foram submetidas ao procedimento da EPA para determinação dos sulfetos volatilizados por acidificação e dos metais extraídos simultaneamente. O ponto PCS01, localizado no Córrego Consciência, próximo a confluência com o Rio São Francisco, apresentou teores de sulfetos mais elevados, sendo que isso justifica-se pelos anos de liberação de rejeitos do processamento de zinco sem prévio tratamento.

Na determinação dos metais extraídos simultaneamente, foram encontradas elevadas concentrações no córrego Consciência e no Rio São Francisco nas proximidades do córrego. De acordo com a norma EPA 821/R-91-100, todas as amostras podem ser classificadas como potencialmente tóxicas uma vez que apresentam teores de sulfetos inferiores aos teores de metais. Apesar das amostras PSF06 e PCS01 apresentarem teores de zinco significativamente maiores são necessários testes complementares para melhor avaliar o grau de toxicidade.

De acordo com as análises químicas dos teores totais de metais nos sedimentos, observa-se que os pontos potencialmente tóxicos, PSF06 e PCS01, apresentam teores superiores aos limites de prevenção da CONAMA.

É importante ressaltar os baixos níveis de metais presentes na amostra PLV01, retirada no córrego Lavagem onde são lançados os atuais resíduos da empresa Votorantim Metais Ltda. Em função da construção dessa barragem, hoje a empresa não dispõe mais seus resíduos diretamente sobre o solo, em consonância com as exigências dos órgãos ambientais.

5. AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG e ao CNPq pelo suporte financeiro e ao CDTN pela infra-estrutura.

6. REFERÊNCIAS

Almeida, D. F. Gestão Ambiental dos Sedimentos de Corrente do Rio São Francisco na Região de Três Marias/ Minas Gerais. Tese de doutorado. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. 2010.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução/CONAMA/nº 420, de 28 de dezembro de 2009.

De Jonge, M., Blust, R., Bervoets, L. The relation between Acid Volatile Sulfides (AVS) and metal accumulation in aquatic invertebrates: Implications of feeding behavior and ecology. *Environmental Pollution*, 158, p. 1381–1391, 2010.

Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Hansen, D. J., Scott, J., Carlson, A. R. e Ankley, G. T. Acid Volatile Sulfide Predicts the Acute Toxicity of Cadmium and Nickel in Sediments. *Environmental Science Technology*, 26, p. 96-101, 1992.

Jong, T., Parry, D. L. Heavy metal speciation in solid-phase materials from a bacterial sulfate reducing bioreactor using sequential extraction procedure combined with acid volatile sulfide analysis. *J. Environ. Monit.* 2004, Vol. 6, 278-285.

Ribeiro, Elizêne Veloso. Avaliação da qualidade da água do Rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora – MG: Metais pesados e atividades antropogênicas. Dissertação de mestrado. Departamento de Geografia, Universidade Federal de Minas Gerais. 196 p., 2010.

Silva, Erida F. A Pesquisa Participativa no rio São Francisco, região de Três Marias-MG: Contaminação Ambiental e Comunidade Pesqueira. Tese de Mestrado. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. 2007