



## (XCNG-16613)

### AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA E REMEDIAÇÃO DE SEDIMENTOS CONTAMINADOS NUM ESTREITO AFLUENTE DO RIO SÃO FRANCISCO (MG, BRASIL)

Rita Fonseca<sup>1</sup>; Catarina Pinho<sup>1</sup>; António Araújo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Universidade de Évora

Palavras-chave: Contaminação, Metais pesados, Remediação, Sedimentos de rio

Apesar de um elevado caudal, o Rio São Francisco (Brasil) tem sido progressivamente afectado por fontes poluentes com origem na indústria mineira. Uma dessas indústrias, localizada na sua margem no Estado de Minas Gerais, na consequência da produção de ligas de zinco através do tratamento de minério sulfuretado e silicatado e da ausência de regulamentação ambiental apropriada durante os primeiros anos de actividade, provocou graves problemas ambientais que ainda hoje persistem, em toda a área circundante, particularmente num pequeno curso de água afluente (Consciência). Embora muitos dos resíduos tenham sido removidos e depositados em estruturas de contenção apropriadas, elevados teores de sulfatos, arsénio e metais (Zn, Cd, Pb, Co, Cu) estão concentrados nos sedimentos que facilmente os libertam para a coluna de água, transferindo-os para o todo o meio e atingindo frequentemente a margem oposta do rio. Face ao problema de extensão desta contaminação e à legislação ambiental recente, a empresa pretendeu monitorizar os níveis críticos destes metais em solos, planícies aluvionares e linhas de água envolventes e eliminar os principais focos de poluição, para aplicação posterior de medidas de remediação.

O principal objectivo deste trabalho consiste na avaliação geoquímica da contaminação dos sedimentos do “córrego” Consciência, e no estudo das medidas de recuperação mais adequadas. Em duas campanhas realizadas em período pós-seca e pós-chuva, foi feita amostragem a vários níveis de profundidade dos sedimentos depositados no leito (com draga e corer) e nas margens (com trado), e da coluna de água (com garrafa Van Dorn), seguida de leitura de parâmetros físico-químicos (pH, Eh) e extracção de água intersticial dos sedimentos através de amostradores *rhizome sampler*; analisaram-se ferro, manganês e elementos potencialmente tóxicos (arsénio, cádmio, cobalto, crómio, cobre, ferro, manganês, níquel, chumbo, zinco) através de ICP-OES e sulfatos através de UV-VIS. Em diferentes profundidades dos sedimentos estes elementos foram analisados em diversas fracções (digerida com *aqua regia*, solúvel e associados a vários componentes através de métodos de extracção sequencial).

Nos sedimentos, embora todos os elementos analisados ultrapassem frequentemente os valores admissíveis, os contaminantes que ocorrem com concentrações muito superiores aos valores legislados são o zinco e o cádmio, atingindo ocasionalmente o Zn concentrações na ordem das dezenas de quilos/tonelada e o Cd valores 50 vezes superiores aos admissíveis. Para além destes, o chumbo, o cobre e o arsénio, ultrapassam em muitos locais os valores críticos. Valores elevados verificam-se igualmente em vários pontos na margem oposta à fábrica, o que, associado à variação sazonal da distribuição dos elementos em profundidade leva a considerar a passagem dos elementos sob formas de maior mobilidade, por infiltração e difusão molecular, através do leito do ribeiro. Os sulfatos representam outro grupo de contaminantes, resultante dos processos de oxidação química do minério de sulfureto de zinco.

A avaliação da mobilidade dos metais nos sedimentos através da quantificação dos teores solúveis a partir da análise da água intersticial e da determinação da percentagem dos principais componentes minerais e orgânicos onde os diferentes metais se associam, revelaram que *i)* as concentrações do manganês e dos elementos que atingem valores críticos atingem frequentemente valores muito superiores aos admissíveis quando comparados aos valores legislados para águas subterrâneas e *ii)* esses elementos não se encontram sob a forma de estruturas cristalinas resistentes, estando geralmente associados a formas mais facilmente solubilizáveis; entre 60 a 90% ocorrem geralmente sob forma solúvel, como catiões de troca ou associados a óxidos de manganês, reforçando o modelo de que a contaminação do meio se faz preferencialmente por circulação subterrânea de águas ricas nestes elementos. Apenas o crómio, cobre, ferro e níquel encontram-se em fases mais estáveis não consistindo, por isso, problemas ambientais graves nos sedimentos da área.

Na coluna de água, embora as concentrações da maioria dos elementos seja relativamente elevada, situando-se acima dos limites máximos estabelecidos pela legislação para águas superficiais, particularmente no período de seca, estes valores não traduzem os elevados teores que existem nos sedimentos depositados nas margens ou acumulados nos leito, podendo dever-se este facto ao efeito da diluição dos níveis contaminantes na coluna de água e ao seu rápido transporte até ao rio São Francisco, onde serão transportados para fora da área.

Atendendo aos elevados índices de contaminação de metais e arsénio em formas facilmente solubilizáveis é de desaconselhar a dragagem como técnica de remediação do ribeiro, devendo a estratégia de remediação passar por métodos de descontaminação *in situ*, forçosamente demorados e implicando vários anos de tratamento. Como alternativa propõe-se a regularização do seu leito, a estabilização das margens e a impermeabilização de todo o canal de forma a evitar o afluxo de água subterrânea contaminada. Contudo, antes da aplicação destas metodologias, é prioritário resolver o problema da drenagem das águas pluviais em toda a área da unidade industrial. A não implementação de medidas que resolvam este problema comprometerá seriamente a eficácia das soluções propostas.

**(XCNG-16613)****GEOCHEMICAL ASSESSMENT AND REMEDIATION OF CONTAMINATED SEDIMENTS IN A NARROW TRIBUTARY OF THE SAN FRANCISCO RIVER (MG, BRAZIL)**Rita Fonseca<sup>1</sup>; Catarina Pinho<sup>1</sup>; António Araújo<sup>1</sup><sup>1</sup> - Universidade de Évora

Keywords: Contamination, Heavy metals, Remediation, River sediments

Notwithstanding its considerable water flow, the São Francisco River (Brazil) has been increasingly contaminated by several mining exploitation and industrial plants. On the southern river bank, in Minas Gerais State, an important zinc treatment industrial plant which produces zinc alloys and zinc oxide, through metallurgical treatment of Zn-sulphide and Zn-silicate ores, in the absence of appropriate regulations and legislation on waste management and disposal systems during its early activity, triggered several environmental problems, in the surrounding area, especially in a narrow and shallow tributary of the San Francisco river (Consciência creek).

Although active efforts towards pollution reduction have been pursued by the metallurgical company and many of these industrial residues have been removed and stored, high levels of sulphates, potentially toxic metals (Zn, Cd, Pb, Co, Cu) and As still prevail in the sediments accumulated in the Consciência creek, which easily release them to the water column and transfer them to local environment, often reaching the opposite bank of the river. Facing the problem of the extending of contamination and in compliance with recent environmental legislation, the Zn-treatment company is intent on monitoring the levels of soil and sediment contamination in the watercourses and surrounding areas affected by the plant, in order to eliminate the main sources of contaminants and applicate remediation practices.

This work focus on the geochemical evaluation of the contamination levels of sediments from Consciência creek and on the most suitable remediation methodologies towards pollution reduction. Sampling of various layers of sediments accumulated in the stream (using dredge and corer) and on the banks (using stainless steel sampling tubes), and in the water column (Van Dorn bottle) were performed in the dry and rainy periods. Sampling was followed by analysis of physical-chemical parameters and porewater extraction by rhizome samplers. Iron, manganese and potentially toxic elements (arsenic, cadmium, cobalt, chromium, copper, nickel, lead, zinc) were analysed by ICP-OES and sulphates by UV-VIS, in different sediment depths and in distinct chemical fractions (water-soluble, aqua regia digestion, associated to several mineral and organic components through sequential extraction methods).

Although most elements in sediments (lead, copper and arsenic) exceed the admissible levels, zinc and cadmium are by far the most harmful contaminants, exhibiting much higher concentrations than the legislated limits, with zinc occasionally reaching tens of kilograms per tonne in sedimentary materials and cadmium sometimes reaching values 50 times higher than those permitted by law. High toxic metal levels are also found on the right bank of the stream, opposite the industrial plant. These data and the periodic variation of metal abundance with sediment depth, suggest that metals are not transported in particulate form by surface runoff, but rather as variably soluble salts in surficial porewater and groundwater. Sulphates from the chemical sulphide oxidation during the metallurgical processes, represent another important group of contaminants.

The evaluation of the mobility of metals and arsenic in the sediments, obtained by quantitative analysis of their soluble contents in the porewater and by selective and sequential extraction processes revealed that *i*) concentrations of soluble forms of manganese and elements from the ores processed in the metallurgical unit, and concentrated in these sedimentary materials above critical levels, frequently reach values above the ones permissible for groundwater; and *ii*) these elements do not usually occur in resistant crystalline structures, but rather in more easily soluble forms; between 60 and 90% generally occur as exchange cations or associated with Mn-oxides. Only chromium, copper, iron and nickel occur in more stable phases and therefore do not constitute serious environmental problems in the Consciência sediments.

In the water column, although concentrations of most elements are relatively high, above the limits established by legislation for surface waters, particularly in the dry season, these values do not reflect the high levels of contaminants in

sediments accumulated in the banks and bed of the creek, probably due to the effect of dilution of contaminants in the water column followed by its prompt transport and diffusion to the São Francisco River, where they will be transported out of the studied area.

Given the high levels of contamination of metals and arsenic in easily soluble forms, it is advisable to discourage dredging as a remediation technique for Consciência stream. The remediation strategy must be followed by in situ decontamination methods, which shall be time-consuming and involve several years of treatment. Alternatively, it is proposed to regularize the stream bed, stabilize the banks and waterproof the whole canal in order to avoid the inflow of contaminated groundwater. However, prior to the application of these methodologies, it is a priority to solve the problem of rainwater drainage throughout the industrial unit area. Failure to implement measures to address this problem, seriously compromises the effectiveness of the proposed solutions for the creek.