

CARACTERIZAÇÃO DE METAIS PESADOS NA ÁREA DA ESTIVA DOS PREGOS, SC

Sandra Maria de Arruda Furtado*
Eliane dos Santos**

Resumo

Diferentes porções da área conhecida como Estiva dos Pregos, no sul do Estado de Santa Catarina, mostram diferenças acentuadas no comportamento de onze metais pesados analisados a partir de 28 amostras de sedimentos, submetidas a ataque fraco.

Os sedimentos coletados no Banhado da Estiva dos Pregos, área minerada para pirita e carvão, após ter sido utilizada por muitos anos como depósito de rejeito de carvão, mostram altas concentrações em Fe, Zn, Cr, Cu e Ni. As amostras do rio Tubarão, que coleta a drenagem das áreas de mineração, apresentam também, valores elevados para Fe, Zn e Cr, com correlação positiva entre eles, à semelhança do que ocorre no Banhado da Estiva dos Pregos. Já o rio Tubarão das Conchas mostra-se quimicamente distinto, com maiores concentrações em Cd e Co.

A área de rizicultura forneceu dados elevados para Cr, Cd, Co, Zn, Hg e Ni, não se evidenciando correlação entre os elementos.

As lagoas analisadas, Garopaba do Sul e da Manteiga também mostram comportamentos distintos: enquanto a primeira concentra Fe e Zn, a última revela maiores conteúdos de Pb e Co.

Para obter uma melhor compreensão sobre a geoquímica dos metais pesados na área, novos estudos devem ser realizados em uma escala mais detalhada, incluindo amostragem de água e determinação da quantidade total do metal pesado presente no sedimento.

*Professora do Departamento de Geociências/UFSC.

**Mestre em Geografia pela UFSC.

Abstract

Different places of the Estiva dos Pregos area, in the Southern part of the Santa Catarina State, Brazil, show marked differences in the behaviour of 11 heavy metals, according to the analysis of 28 bottom sediments samples.

The sediments from the Banhado da Estivas dos Pregos, which has been mined for pyrite and fine coal after being used as a coal waste for many years, show high Fe, Zn, Cr, Cu and Ni concentrations. The samples from the Tubarão river, which collects the drainage from the mineration areas, are also rich in Fe, Zn, and Cr, with positive correlation between these 3 elements, as occurs in the Banhado da Estiva dos Pregos. The samples from the Tubarão das Conchas river are chemically distinct, showing higher concentrations of Cd and Co. The samples from the rice plantation area have high values for Cd, Co, Cr, Zn, Hg and Ni, but no correlation between themselves. Samples from the Garopaba do Sul and the Manteiga lagoons do also have different behaviour: while the first have high Fe and Zn values, the last show higher contents of Pb and Co.

To obtain a better understanding about the heavy metals geochemistry in the area, new studies must be done, with detailed sampling of the water itself, and the determination of the total heavy metals contents of the sample.

Introdução

Os elementos químicos que têm ocorrência natural na atmosfera e que são componentes da crosta e do solo em concentrações restritas (menores que 0,1% do total ou 1.000 partes por milhão-ppm), são denominados elementos-traço. Incluídos dentre os elementos-traço estão os metais de densidade elevada o que derivou a denominação de metais pesados, comumente utilizada na literatura. Entretanto, muitos dos elementos assim denominados não possuem a densidade necessária para este enquadramento, existindo a tendência atual a se utilizar como sinônimos elementos tóxicos e metais pesados, conforme acentuam Teixeira e Fyfe (1994).

Muitos destes elementos têm grande significado biológico sendo essenciais ao funcionamento dos organismos, como o zinco (Zn), o manganês (Mn), o cobre (Cu), o ferro (Fe), o cobalto (Co) e o molibdênio (Mo). Mas, se a concentração de alguns destes aumenta no sistema, a inexistência de mecanismos metabólicos que possibilitem sua excreção mais eficaz, faz com que eles venham a se tornar tóxicos: outros, mesmo presentes em concentrações muito reduzidas são altamente tóxicos, como o chumbo (Pb), o cádmio (Cd), o mercúrio (Hg), o níquel (Ni) e o alumínio (Al) (Kagey e Wixson, 1983).

Vale salientar que a concentração em que ocorre toxidez depende basicamente do elemento químico e da interação com outros elementos, mas também, embora de modo subordinado, da faixa etária e das condições orgânicas do indivíduo.

A incorporação dos metais ao meio ambiente pode advir de causas naturais como as resultantes do intemperismo. Entretanto, é a partir das atividades humanas que se originam os mais significativos acréscimos de metais ao meio ambiente. As atividades industriais, mineração, fundição e refino desempenham os principais papéis na poluição por estes elementos. Em decorrência, Fortner (1983) afirma que haverá um enriquecimento de chumbo, mercúrio, cádmio, cobre e zinco devido à ação antropogênica.

De todos os sistemas, os aquáticos, principalmente os lagunares, caracterizados como altamente produtivos mas extremamente suscetíveis à agressão de poluentes químicos, sofrem sérios riscos de contaminação devido ao seu caráter cumulativo e à capacidade de translocação através da cadeia trófica.

A introdução de rejeitos industriais e urbanos nos sistemas aquáticos causa uma contínua degradação e, na maioria dos casos, é difícil determinar os mecanismos biológicos de respostas destes ecossistemas a estas agressões.

Localização e Problemática Ambiental da Área

A área objeto do presente trabalho, na qual se insere o conhecido Banhado da Estiva dos Pregos (Fig. 1), localiza-se no litoral sul do Estado, abrangendo parte dos municípios de Tubarão, Laguna, Capivari de Baixo, Gravatal e Jaguaruna. A topografia é relativamente plana, com cotas que variam entre 50 a 300 metros, sendo que 80% do total, como acentua Santos (1992), correspondem à Planície Costeira representada por depósitos de turfeiras, sedimentos arenosos, material argiloso e acúmulos de conchas de origem natural e antropogênica. As cotas mais elevadas correspondem a "ilhas" de embasamento granítico.

Dentre várias áreas críticas sob o ponto de vista ambiental, esta porção do sul do Estado assume um caráter peculiar devido à presença de muitos focos poluidores. Ocorria, durante a época de amostragem, mineração ativa no depósito de rejeitos carbonosos do banhado e, associado a este, beneficiamento de carvão no lavador da extinta Companhia Siderúrgica Nacional.

Como o carvão é formado a partir da deposição de sedimentos em ambientes subaquáticos e redutores ocorre concomitantemente a acumulação de quantidades expressivas de elementos-traço ligados à matéria orgânica. A

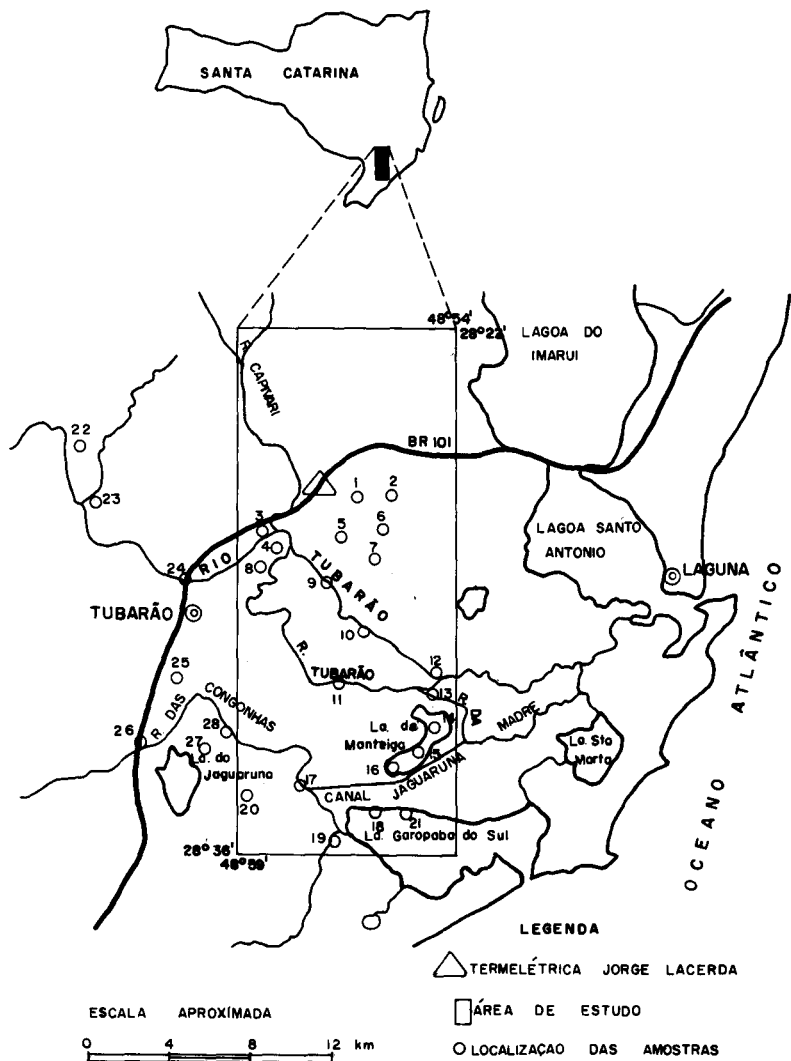


FIG. 1- MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA ÁREA (SANTOS, 1992, modif.)

ELETROBRÁS (1989) analisando alguns carvões do Estado constata a presença de Cr, Co, Cu, Hg, As, Pb, Mn, Ni, Cd, Be e Al em concentrações variáveis conforme à ocorrência e posição na jazida.

O beneficiamento, por sua vez, acentua os problemas químicos derivados da utilização do carvão uma vez que concentra Mn, Co, Ni e Zn, enquanto que As, Pb, Mo, Cd e Se são liberados para a água de lavagem do material (Kagey e Wixson, 1983).

Na área também está situado o Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, ao lado da BR-101, com seus depósitos e usinas utilizando carvões ricos em cinzas para a geração de energia, com conseqüente emissão de efluentes gasosos e particulados finos. Sanchez et al. (1994), em estudos para a Termelétrica de Candiota, concluem que dentre oito elementos analisados, Ni, Cr, Zn, Cu, Co e Pb têm uma forte afinidade pelas cinzas volantes enquanto que somente o Fe e o Mn teriam uma distribuição aproximada entre o material denominado cinza de fundo e aquele de menor granularidade e que é parcialmente eliminado pelas chaminés.

O principal curso d'água é o Rio Tubarão que nasce na Serra Geral; próximo às suas nascentes ocorre mineração de carvão, e acúmulo de rejeitos, o que ocasiona uma drástica diminuição do pH, sendo que a partir do seu curso médio existe um efeito diluidor devido à união com o Rio Braço do Norte.

O rio Tubarão após cortar a cidade homônima, bifurca-se em dois canais naturais, denominados de Tubarão e Tubarão das Conchas. O padrão do canal fluvial do rio Tubarão é meandrante, sendo conhecido na região como "rio morto", pois recebe uma imensa carga de dejetos sólidos, esgotos domésticos e efluentes industriais; suas águas são lodosas, escuras e a circulação é muito lenta. Já no canal do Tubarão das Conchas a água circula rapidamente e é relativamente clara, sendo que grande parte de seu trecho já sofreu retificação.

Além dos rios Capivari, no extremo norte da área, rio Congonhas, ao sul, ocorrem inúmeros canais, riachos e córregos que coletam a água de superfície. A maior parte destes canais deságua no rio Tubarão das Conchas.

Outra fonte poluidora importante refere-se às atividades relacionadas ao plantio de arroz, com extensas áreas de rizicultura encontradas na porção sudoeste estudada. Bortoluzzi (1987) considera que o uso exagerado de defensivos agrícolas, bem como os rejeitos de mineração e resíduos de feculárias podem ser responsáveis pela intoxicação alimentar associada a mortandade de peixes noticiadas pela imprensa em 1984, assim como a ocorrência comum de doenças respiratórias, alta incidência de anencefalia e anomalias em peixes, tais como cegueira. O papel dos agrotóxicos foi, também, levantado pela FATMA (1983) ao estudar o sistema lagunar, onde foi

constatado que estes produtos químicos não sofrem depuração eficiente, sendo lixiviados pela água e assimilados não só pelos sedimentos de fundo, como também por plancton, algas e invertebrados aquáticos.

Como representantes do Sistema Lagunar na porção sul da área, existem as lagoas da Manteiga e a de Garopaba do Sul, parcialmente englobada pela delimitação da fração espacial trabalhada neste estudo.

Material e Métodos

Apesar da água superficial representar a medida direta para se avaliar a poluição por metais pesados, existem grandes flutuações nas concentrações destes elementos. Para Forstner (1983), as oscilações devem-se às condições de redox, pH, temperatura, variações diárias e sazonais nos fluxos de água e descargas locais de efluentes. Martin et al. (1980, apud Forstner, 1983) afirmam que muitos dos valores cotados de metais nas águas naturais citados na literatura são altos unicamente por contaminação durante a amostragem e análise.

Desta forma, optou-se então por amostrar sedimentos de corrente, na medida em que estes reproduzem informações que refletem áreas mais amplas, não sendo tão pontuais quanto as amostras de água, com procedimentos de armazenamento mais simples e resultados mais confiáveis para a maior parte dos regimes climáticos, conforme afirmam Howarth e Thornton (1983).

Como acentua Forstner (1983), os sedimentos de granulometria fina, formados basicamente por argilas, possuem forte capacidade de absorção dos metais contidos na solução aquosa.

Assim, foram amostrados sedimentos do leito vivo dos rios, aluviões recentes e fundo de lagoas, tanto no perímetro da área estudada, como fora deste, conforme fig. 1. Os pontos de amostragem situam-se a jusante e a montante dos depósitos de carvão, canais centrais e principais afluentes, canais de drenagem, desembocaduras e convergências dos canais e proximidade dos prováveis focos de poluição, como a cidade de Tubarão, áreas intensamente cultivadas por arroz (região de Congonhas, a sudoeste da área) e no banhado da Estiva dos Pregos. As curvas e meandros foram evitados por se constituírem em zonas de concentração natural (Maranhão, 1982).

As técnicas utilizadas na coleta e preservação do sedimento obedeceram àquelas descritas no Guia Técnico da CETESB (Agudo et al. 1987). Os sedimentos foram peneirados a úmido para a separação da fração silte e argila (menor que 63 mesh), uma vez que numerosos estudos sugerem tal procedimento, entre eles Forstner e Salomons (1981).

Como a proposta de trabalho era a de determinar a quantidade de elementos-traço potencialmente disponíveis ao ambiente, foram utilizados os ácidos clorídrico e nítrico a 0,3 M em duas extrações, conforme técnica descrita por Malo (1977). As condições lixiviantes deste tipo de abertura refletem aquelas atuantes no Banhado da Estiva dos Pregos, onde o pH está entre 2,5 e 3,5, porém são muito mais agressivas, quando comparadas ao meio em que foram coletadas as amostras a jusante do banhado e nas lagoas, onde o pH é na faixa de 6,0 a 6,5. Esta técnica extrai os elementos-traço associados à matéria orgânica, adsorvidos na superfície dos argilo-minerais e aqueles ligados à fase carbonática, sendo os sulfetos pouco afetados por estes ataques.

A preparação das amostras foi realizada no Departamento de Química da UFSC e as determinações nos laboratórios da GEOSOL, em Belo Horizonte. A dosagem obedeceu a diferentes métodos analíticos: para Al e Cr foi utilizado plasma de acoplamento indutivo; para Hg e Pb, absorção atômica por geração de hidretos; e, os demais elementos por absorção atômica com chama.

Resultados

Os resultados das 28 amostras analisadas para os 11 elementos químicos, entre maiores e traços, são apresentados na Tabela 1. Elementos importantes em amostras deste tipo de ambiente, como As e Se, não se encontram na tabela pois apresentaram sempre valores abaixo do limite de detecção.

O Banhado da Estiva dos Pregos, representado pelos pontos 1, 2, 5, 6 e 7, se sobressai do restante da área por apresentar altos valores para Fe e Zn, com uma diminuição no teor destes elementos no sentido do escoamento da drenagem (pontos 5 e 7, localizados a sul). Altos valores também foram constatados para Cr, diminuindo drasticamente para sul, ficando abaixo do limite de detecção nos pontos 5 e 7. Salienta-se que o ponto 2 é o que revela os maiores valores de Fe (44.000 ppm), Cr (8,4 ppm) e o segundo maior valor de Zn (56 ppm) de toda a área abrangida neste estudo. Por outro lado, Mn e Co são extremamente baixos no Banhado da Estiva dos Pregos.

Valores relativamente altos de Cu também ocorrem no Banhado, sem mostrar entretanto, uma correlação pontual com os elementos acima citados, uma vez que os pontos onde este elemento predomina são o 1 e o 5. Um fato interessante de ser mencionado é a forte correlação positiva entre Cu e Al para o Banhado da Estiva (0,91), com as amostras com maior teor de Al revelando também serem mais abundantes em Cu.

Outro elemento que encontra-se relativamente enriquecido no Banhado da Estiva é o Ni, embora outros locais analisados revelem também altos valores,

como por exemplo, o ponto 3, localizado próximo ao Complexo Termelétrico Jorge Lacerda; outros pontos com Ni elevado são o 12, no rio Tubarão das Conchas, 26, situado em zona de rizicultura e até uma amostra da Lagoa de Garopaba do Sul, ponto 18.

Os pontos amostrados no leito dos rios Capivari (3), Tubarão (4, 8, 11 e 24), Tubarão das Conchas (9, 10 e 12) e após a confluência dos dois (13), mostram também altos valores de Fe, embora bem menores do que aqueles encontrados na estiva dos Pregos. A semelhança do que ocorre no banhado, o Zn acompanha o Fe. Já o Cr mostra uma correlação com Fe e Zn somente no caso das amostras do rio Tubarão; no Tubarão das Conchas os dados foram sempre abaixo do limite de detecção. Outro elemento que apresenta correlação positiva com o Fe é o Mn, que embora revelando valores relativamente baixos, especialmente no rio Tubarão, cresce assim com o Fe, no sentido do escoamento da drenagem, exceção feita ao ponto 4.

O Cd chama a atenção nas amostras de rios por seus altos valores, especialmente no Tubarão das Conchas, onde a amostra que possui maior teor mostra também elevada quantidade de Co.

Dentre as amostras enquadradas como de rios, sobressai a de número 3, localizada próxima às bacias de decantação do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda e que apresenta os valores mais elevados de Fe, Mn, Pb, Cu e teores relativamente altos de Cr e Ni.

Os pontos amostrados na área de rizicultura (17, 20, 25, 26, 27 e 28) fornecem valores variáveis de Al e à semelhança do que ocorre no Banhado da Estiva, existe correlação positiva entre Cu e Al. Teores elevados de Cr, Cd e Co ocorrem em algumas amostras sem entretanto se evidenciar correlação entre estes elementos. Também ocorrem altos valores de Ni, detectando-se aqui o maior teor dentre as amostras de toda a área estudada, ponto 26 com 21 ppm. É aqui também, que encontramos aquela com maiores quantidades de Zn e Hg (ponto 17 com 60 e 0,28 ppm, respectivamente).

Os pontos analisados nas lagoas da manteiga (14, 15 e 16) e de Garopaba do Sul (18 e 21), mostram padrões empobrecidos e semelhantes para alguns elementos, como para Cu, Zn e Cr; este sempre abaixo do limite de detecção.

Para os demais elementos há um comportamento distinto nas amostras da lagoa da Manteiga e de Garopaba do Sul. Enquanto esta última fornece dados elevados para Mn e Fe, a da Manteiga possui maiores quantidades de Pb e Co e, à semelhança do que ocorre nas amostras do rio Tubarão, aquela com maior teor em Co, possui Cd detectável (ponto 14).

É interessante salientar que embora o Al seja baixo nas lagoas, as amostras com Al mais abundante são aquelas que contêm Cu detectável, revelando novamente a correlação positiva entre estes dois elementos.

Considerações Finais

A área abrangida neste estudo engloba porções com características distintas e, deste modo, embora a opção de técnica adotada fosse uma tentativa de quantificar o disponível ao meio ambiente, ela foi mais agressiva do que ocorre naturalmente em alguns locais. Assim, o ataque químico pode ter liberado para a solução uma certa quantidade maior de metais para a solução analisada. Portanto, a relação com a água e a disponibilidade ao ser vivo não é direta, tendo porém a vantagem de eliminar a repetição de amostragem em distintas estações meteorológicas e diminuir os cuidados com a estocagem do material.

Acrescenta-se ainda, que não se pode dizer que os valores detectados refletem a quantidade total dos metais presentes nos sedimentos, uma vez que a abertura foi parcial, liberando para a solução os metais contidos em algumas fases minerais.

Apesar destas considerações iniciais, pode-se afirmar que este estudo revelou distintas áreas de concentração para os elementos químicos analisados.

A Estiva dos Pregos apresenta um sensível enriquecimento em Fe, Zn, Cr, Cu e Ni, indicando uma afinidade destes elementos com a poluição derivada da mineração dos rejeitos carbonosos do banhado.

Enriquecimento nos mesmos elementos é encontrado na amostra coletada no rio Capivari, próxima ao Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, a qual apresenta, também, Pb elevado.

As características geoquímicas destes elementos e sua afinidade pela fase sulfeto e facilidade de concentração em ambientes como aqueles onde são gerados o carvão ratificam os dados encontrados. Enriquecimentos semelhantes ocorrem também em outros materiais carbonosos, como aqueles utilizados pela Termelétrica de Candiota (Sanchez et al. 1994).

Nas amostras do rio Tubarão foram também detectados enriquecimentos em Fe, Zn e Cr, com uma forte correlação positiva entre os dois primeiros, à semelhança do verificado na Estiva dos Pregos e aqui também indicando a origem da poluição.

Já o rio Tubarão das Conchas diferencia-se por apresentar teores de Cr abaixo do limite de detecção e por outro lado, valores mais elevados que o rio

Tubarão em Cd, em forte correlação com o Co. Esta mesma relação de Cd com Co ocorre nas amostras da Lagoa da Manteiga.

Tanto a Lagoa de Garopaba do Sul como a da Manteiga forneceram valores baixos para os elementos analisados, quando comparadas às demais áreas. Entretanto, existe um comportamento distinto entre elas, com a Lagoa da Manteiga revelando maiores conteúdos em Pb e Co e a de Garopaba do Sul, em Fe e Zn, evidenciando diferentes contribuições e possivelmente, distintas condições de pH e oxi-redução.

A área de rizicultura revelou que algumas amostras tem teores elevados em Cr, Cd, Co, Zn, Hg e Ni, sem entretanto, haver uma correlação entre eles. Análises químicas de metais pesados contidos nos produtos utilizados nestas culturas poderiam vir a esclarecer os valores aqui encontrados.

Para uma melhor compreensão da problemática da relação entre metais pesados e os diferentes sistema abrangidos na área trabalhada, estudos em escala mais detalhada deveriam ser realizados. Da mesma forma, análises de água, complementadas pela determinação de Eh e pH, bem como dosagem da quantidade total de metais presentes nos sedimentos dariam certamente, maiores condições para o estabelecimento do quadro de concentração, dispersão e poluição química que a área apresenta.

Agradecimentos

Agradecimentos são devidos ao professor Dr. Roldão R. Urvêdo de Queiroz do Departamento de Química da UFSC, pela orientação nos trabalhos de laboratório e ao Fundo Rotativo de Fomento à Pesquisa Científica e Tecnológica - FUNCITEC, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- AGUDO, E.G. et al (coord). **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo: CETESB, 1987. 150p.
- BRTOLUZZI, I.P. **Contribuições ao estudo qualitativo do ambiente do baixo rio Tubarão entregue à PUCRGS-1987**. Tubarão: FESSC, 1987. Não paginado.
- ELETROBRÁS. **Diretrizes ambientais para usinas termelétricas a carvão mineral nacional**. Florianópolis, 1989. 311p.
- FATMA. Unidade de análises e medições ambientais. **Aspectos ambientais do sistema lagunar Santo Antonio, Imaruí e Mirim-1980/83**. Florianópolis, 1983. Paginação irregular.

- FORSTNER, U. Assessment of metal pollution in rivers and estuaries. In: THORNTON, I. (ed.). **Applied environmental geochemistry**. London: Academic Press, 1983. 501p.
- HOWARTH, R.J., THORTON, I. Regional geochemical mapping and its application to environmental studies. In: THORTON, I. (ed.). **Applied environmental geochemistry**. London: Academic Press, 501p. p.41-73.
- KAGEY, b.T., WIXSON, B.G. health implications of coal development. In: THORTON, I. (ed.). **Applied environmental geochemistry**. London: Academic Press, 1983. 501p. p.463-479.
- MALO, B.A. Partial extraction of metals from aquatic sediments. **Environmental Science & Tecnology**, v.11, p.277, 1977.
- MARANHÃO, R.J.L. **Introdução à pesquisa mineral**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 1982. 60p.
- SANCHEZ, J.C.D., TEIXEIRA, E.C., FERNANDES, I.D., PESTANA, M.H.D., MACHADO, R.P. Estudos da concentração e da mobilidade dos elementos metálicos nas cinzas da Usina Termoeletrica de Candiota. **Geochim. Brasil.**, v.8, n.1, 1994. p.41-50.
- SANTOS, E. **Contribuição ao estudo de poluição ambiental por metais pesados: a área do Banhado da Estiva dos Pregos**. Florianópolis, 1992. 125p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina.
- TEIXEIRA, J.A., FYFE, W.S. Notas preliminares sobre a toxidez potencial dos sedimentos do leito do Ribeirão Claro e da cinza hospitalar, por metais pesados, em Rio Claro - SP. **Geociências**, São Paulo, v.13, n.1, 1994. p.243-261.

