

## ESTUDO PRELIMINAR DOS METAIS EM SEDIMENTOS DE ÁREAS DE INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO DE CARVÃO E DA SIDERURGIA - REGIÃO DO BAIXO JACUÍ, RS

E.C. Teixeira

Fundação Estadual de Proteção Ambiental - FEPAM, Av. A.J. Renner, 10, Cep: 90250-000,  
Porto Alegre, RS

J.D. Sanchez

Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC, R. Washington Luiz, 875, Cep: 90010-460,  
Porto Alegre, RS

I.D. Fernandes

Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC, R. Washington Luiz, 875, Cep: 90010-460,  
Porto Alegre, RS

M.L.L. Formoso

Instituto de Geociência-CPGq/UFRGS, R. Bento Gonçalves, 4500, Cep: 90046-900,  
Porto Alegre, RS

J. Pegorini

CNPq, FEPAM, Bolsista de Aperfeiçoamento, Av. A.J. Renner, 10, Cep: 90250-000,  
Porto Alegre, RS

M.H.D. Pestana

Fundação Estadual de Proteção Ambiental - FEPAM, Av. A.J. Renner, 10, Cep: 90250-000,  
Porto Alegre, RS

## ABSTRACT

*The present work consists in the study of metals concentration (Mn, Fe, Cu, Co, Ni, Cr, Zn and Pb) in aquatic sediments from areas affected by coal processing and steel industry activities in the Baixo Jacuí Region, Rio Grande do Sul State. Sediment samples were collected in the Taquara and Conde streams, near coal mining areas, and in the Jacuí River, in front of and downstream of two coal fired power stations and of a steel industry. Total, sequential and partial extractions were applied in the sediment samples and two last methods are compared in order to evaluate the efficiency of the procedures in the metal extractions. The accuracy of the studied methods, applied in the certified reference material (STSD-4 CANMET) and in the sediment samples were evaluated by comparing total metal concentrations with the sum of the five fractions obtained by the sequential extraction.*

*The geochemical distribution of the studied metals in different sediment components permitted a better evidence of anthropogenic contamination origin. The results revealed high percentage of Fe in the oxidizable phase in the Taquara stream site, indicating contamination of sediments by pyrite. High percentage in this fraction was also observed for Co and, in less intensity, for Pb and Cu, suggesting an association of these elements to sulfide. In the Jacuí River, an accumulation process in sediments by Cu, Co, Cr, Ni e Fe was revealed, probably, elements coming from the steel industry, coal fired power stations and coal processing tailings activities. A comparison between sequential and partial extractions showed differences of mobility for the majority of the studied elements. Except Mn, all the other elements showed that the sum of the mobile phases of the sequential extraction was greater than the results obtained in the partial extraction.*

## RESUMO

*Este trabalho consistiu em estudar a concentração dos metais (Mn, Fe, Cu, Co, Ni, Cr, Zn e Pb) em sedimentos de corrente nos locais de influência das atividades do processamento de carvão e da siderurgia na região do Baixo Jacuí, Rio Grande do Sul. As amostras de sedimentos foram coletadas nos arroios Taquara e Conde, próximos às áreas de mineração de carvão, e no rio Jacuí, em frente e a jusante de duas termoeletricas e de uma indústria siderúrgica. Extrações totais, sequenciais e parciais foram aplicadas nas amostras de sedimentos e estes dois últimos métodos são comparados com a finalidade de avaliar a eficiência destes procedimentos na extração dos metais. A exatidão dos métodos estudados foram avaliados pela comparação entre a concentração total e a soma das concentrações de cinco frações da extração sequencial, aplicadas ao material de referência certificado (STSD-4 CANMET).*

*A distribuição geoquímica dos elementos estudados, nas diferentes fases dos sedimentos, permitiram evidenciar melhor a origem antropogênica nos recursos hídricos locais. Os resultados revelaram percentagem elevada de Fe na fase oxidável no local arroio Taquara, constatando-se contaminação dos sedimentos pela pirita. Nesta fração, foi também verificada a presença de Co e, em menor intensidade, de Pb e Cu, sugerindo associação destes elementos a sulfetos. No rio Jacuí, foi revelado processo de acumulação nos sedimentos de Cu, Co, Cr, Ni e Fe, provavelmente, originários das atividades de siderurgia, termoeletricas e depósitos de rejeitos de carvão. Comparação entre as extrações sequencial e parcial revelaram diferenças de mobilidade para a maioria dos elementos estudados. Exceto o Mn, os demais elementos mostraram concentrações mais elevadas pelo somatório das fases móveis do esquema sequencial que pelas extrações parciais.*

## INTRODUÇÃO

A determinação de metais em sedimentos tem sido reportada como meio usual para estimar o grau de poluição de

áreas impactadas por fontes antropogênicas (Armannsson et al., 1985; Dominick et al., 1984; Roy & Crawford, 1984; Santschi et al., 1984). Entretanto, esta determinação realizada

pelo método de extração total não permite avaliar a contribuição antropogênica e o risco potencial de liberação dos metais, pois estes acumulam-se em diversas fases geoquímicas do se-

dimento por mecanismos de adsorção, co-precipitação e complexação (Angelidis & Grimanis, 1989).

Pesquisas realizadas sobre transporte e acumulação de metais em sedimentos de ambiente aquático têm indicado que os elementos encontram-se em concentrações mais significativas nas frações mais finas (Moore et al., 1989). A grande área específica e a natureza destas partículas favorecem a concentração preferencial dos metais (Moore et al., 1989). A fração < 63 µm tem sido sugerida por Förstner & Salomons (1980) para a determinação dos elementos metálicos em sedimentos, pelo fato destas partículas finas serem as principais carreadoras de metais e intensamente transportadas em suspensão pelo rio.

Estudos de repartição dos metais nas diferentes frações geoquímicas de sedimentos têm sido realizados, empregando-se reagentes químicos seletivos, entre os quais citam-se os de Meguellati et al. (1983); Welté et al. (1983); Tessier et al. (1979); Gupta & Chen (1975). A soma das concentrações de metais das fases móveis resultam na concentração potencialmente disponível para o ambiente aquático e a biota (Salomons & Förstner, 1984).

A utilização de uma única extração para a obtenção da fração disponível constitui um método parcial mais simplificado e que tem sido aplicado a sedimentos aquáticos por diversos autores (Baisch, 1994; Amarray, 1992; Barbanti & Sighinolfi, 1988; Mantei & Coonrod, 1989; Rule, 1986; Fiszman et al., 1984; Bloom & Ayling, 1977). Entretanto, os métodos utilizados por estes autores apresentam divergências quanto às variáveis do pro-

cesso de extração, como tempo de contato sedimento/ extrator, tipo de reagente, razão sedimento/extrator e temperatura, dificultando a comparação dos resultados de mobilidade dos metais.

Existem, até o presente, no Rio Grande do Sul, alguns estudos relativos à mobilidade potencial de metais a partir de amostras de sedimentos aquáticos. Entre estes, citam-se os realizados sobre distribuição geoquímica de metais em sedimentos, utilizando técnicas de extrações sequenciais (Pestana et al. 1995; Baisch, 1994) e os de extrações parciais utilizando diferentes procedimentos: reagentes, tempo de extração, razão sólido/solução, etc. (Baisch, 1994; Travassos, 1994; Amarray, 1992; Morch, 1991; Zanardi Jr., 1990; Fiedler & Solari, 1988).

No Rio Grande do Sul, encontra-se a maior reserva de carvão do País e a produção é de aproximadamente 3.000.000 t/ano, constituindo cerca de 60 % da produção nacional. Neste Estado, as atividades carboníferas estão, principalmente, concentradas na Bacia do rio Jacuí, sendo que 19 % da reserva total do Estado situa-se na chamada região do Baixo Jacuí, compreendida pelos Municípios de Charqueadas, São Jerônimo, Arroio dos Ratos, Butiá, Guaíba, Triunfo e Eldorado do Sul.

Em região onde ocorre processamento de carvão, como é notório, pode haver uma degradação da qualidade do meio ambiente, se não existir um controle das emissões resultantes das atividades carboníferas. No Rio Grande do Sul, já vêm ocorrendo indícios de contaminação ocasionada pelas atividades de mineração e seus usos. Alguns estudos (Baisch, 1994;

Morch, 1991; Zanardi Jr., 1990), realizados na região do Baixo Jacuí, têm revelado problemas de poluição decorrentes do processamento de carvão e, também, em certos locais da Siderúrgica Aços Finos Piratini. Tais problemas são bastante significativos, pelo fato de ter atingido a saúde dos habitantes das cidades de Charqueadas e Butiá (Andrade, 1989).

Na região do Baixo Jacuí, a deposição de rejeitos de carvão de forma inadequada e, às vezes, em quantidades significativas, tem acarretado contaminação dos cursos d'água pelo decréscimo do pH, entre outros fatores (Jablonski, et al., 1992). Esta contaminação, por deposição de resíduos, tem também sido reportada para as cinzas. Este resíduo, quando exposto ao meio ambiente, pode reagir com a água acarretando a solubilização dos elementos metálicos presentes na superfície da partícula (Sanchez et al., 1994; Teixeira et al., 1992) e ou ocasionando variações do pH por reações com os óxidos alcalinos que compõem as cinzas (Sanchez et al., 1994).

Os dados existentes, até o presente, sobre a qualidade das águas na região do Baixo Jacuí não permitem avaliar a extensão das influências antropogênicas nos recursos hídricos locais. Esta avaliação é importante, pois estes cursos d'água recebem afluentes e efluentes que provêm de uma considerável área de processamento de carvão e da indústria siderúrgica. Diante disso, o presente trabalho contribui na identificação das atividades que influem na contaminação dos cursos d'água da região, através do estudo da mobilidade potencial dos metais nos sedimentos, aplicando-se extrações sequenciais e parciais. A distribuição

geoquímica dos metais, nas diferentes fases do sedimento, foi estudada para melhor evidenciar a origem de contaminação dos recursos hídricos locais. Além disso, foram realizadas comparações entre as frações disponíveis do esquema sequencial e da extração parcial, com a finalidade de avaliar a eficiência destes métodos na extração dos metais de sedimentos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Área de estudo

Os locais de cursos d'água selecionados para este estudo consistem em dois arroios, Taquara e Conde, e o rio Jacuí, que apresentam influência das atividades do processamento de carvão e da siderurgia. Um dos pontos de amostragem (ponto 1) situa-se no arroio Taquara, que separa dois depósitos de rejeitos de carvão, localizados na Mina do Leão, e dois encontram-se no arroio Conde (ponto 2: na confluência com o arroio Martins, Mina Butiá, e ponto 3: Porto Conde, Município de São Jerônimo). Os demais pontos (pontos 4, 5 e 6) estão localizados no rio Jacuí, nos quais sofrem influência do arroio Conde e das atividades de duas termoeletricas, uma siderúrgica e depósitos de rejeitos de carvão e cinzas. A localização dos pontos de amostragens nos arroios e no rio Jacuí pode ser vista na Figura 1.

### Amostragem e metodologia

As amostragens de sedimentos seguiram procedimentos adotados pela Alemanha (Thies, 1992), Environment Protection Agency (EPA, 1980)

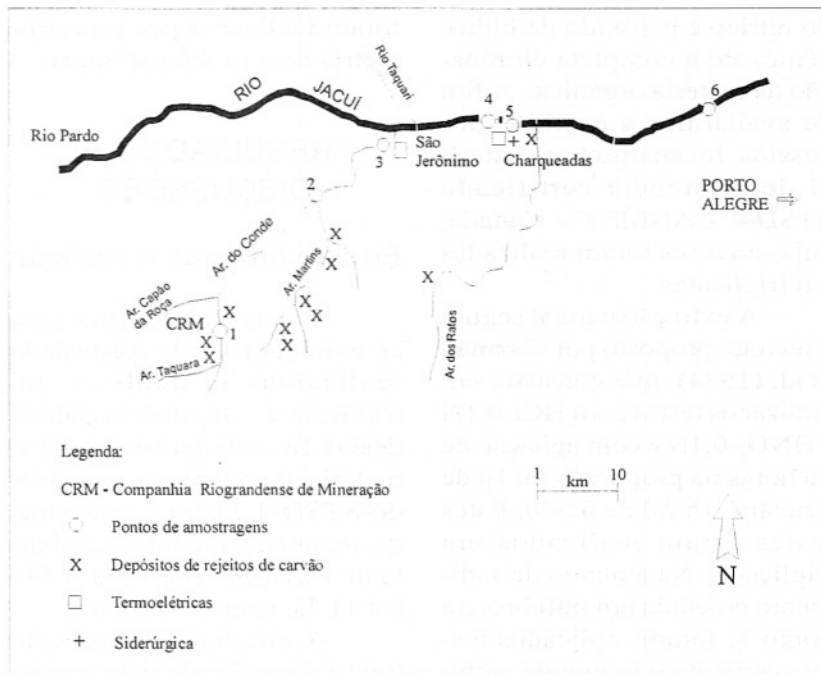


Figura 1 - Locais de amostragem de sedimentos da região do Baixo Jacuí, RS.

e Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB, 1988). As amostras de sedimentos foram coletadas com draga de Petersen (revestida com material inerte), de forma composta, dividindo a secção transversal do curso d'água em seis partes. Estas partes coletadas foram homogeneizadas, colocadas em sacos plásticos e estocadas em câmara fria. As amostras foram coletadas semestralmente, uma em Outubro/92 e outra em Abril/93. A preparação das amostras foi realizada através de peneiramento a úmido (peneira de teflon) para a separação das partículas < 63 µm (silto - argiloso) (Förstner & Salomons, 1980), com posterior secagem da fração fina em câmara de luz UV, aproximadamente à temperatura de 30 °C. Após, as amostras foram desagregadas em gral de ágata, homogeneizadas e quarteadas para a realização das análises químicas.

Os teores de carbono e enxofre total foram determinados segundo metodologia da ASTM-D-5373 (1995a) e ASTM-D-4239 (1995b), respectivamente, que recomendam a combustão da amostra a alta temperatura com posterior detecção por célula infravermelha. Os equipamentos LECO, modelos CHN 600 e SC 132, foram utilizados para as análises de C e S, respectivamente. O teor de carbono orgânico foi determinado segundo método proposto por Walkley-Black (Black, 1965), para 50 % das amostras, cujos resultados foram semelhantes àqueles obtidos para carbono total. Nas amostras restantes, foram aplicados testes qualitativos, cujos resultados não evidenciaram a presença de carbonatos; assim os dados de carbono total foram reportados como carbono orgânico.

A extração total foi realizada por digestão ácida, com ácido fluorídrico e perclórico, após sucessivas adições de áci-



do nítrico e peróxido de hidrogênio, até a completa eliminação da matéria orgânica. A fim de avaliarmos a exatidão dos ensaios, foi analisado o material de referência certificado STSD-4 CANMET - Canadá, cujas análises foram realizadas em triplicatas.

A extração parcial seguiu o método proposto por Fiszman et al. (1984), que consistiu em realizar os testes com HCl-0,1N e HNO<sub>3</sub>-0,1N e com agitação de 16 horas na proporção de 1g de amostra :15 ml de ácido. Estes testes foram realizados em triplicatas. Na amostra de sedimento coletada em outubro, no ponto 2, foram aplicados testes, variando o tempo de agitação (3, 8 e 16 horas) e com dois tipos de ácidos (HCl-0,1N e HNO<sub>3</sub>-0,1N). A escolha deste ponto deve-se ao fato deste sedimento apresentar contaminação intermediária de rejeitos de carvão, em relação aos demais pontos. Estes testes foram realizados em seis vias.

O esquema seqüencial aplicado aos sedimentos seguiu metodologia proposta por Tessier et al. (1979), que consiste de 5 fases, sendo as 4 primeiras as fases móveis (CH<sub>3</sub>COONa; CH<sub>3</sub>-COONa/HCl; NH<sub>2</sub>OH-HCl/CH<sub>3</sub>COOH; HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e a quinta a fração residual (HF/ HClO<sub>4</sub> / HCl), com agitações e aquecimentos conforme determina o método. Este esquema foi aplicado ao material de referência certificado STSD-4 e as extrações foram realizadas em 3 vias.

Tubos de polietileno foram usados para as extrações parciais e seqüenciais, e cápsulas de teflon foram empregadas para a realização das extrações total e fração residual do esquema seqüencial.

As determinações de metais em extratos de sedimentos

foram realizadas por espectrometria de absorção atômica.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Erro de precisão e exatidão

A precisão analítica para as extrações totais foi testada realizando as análises em triplicata e a reprodutibilidade destas foi satisfatória para o material de referência certificado-STSD-4 e para as amostras de sedimentos, com coeficiente de variação inferior a 7,5% e a 11 %, respectivamente.

A eficiência da extração total foi verificada pela avaliação do erro de exatidão. Os resultados revelaram que a extração total aplicada ao material de referência certificado - STSD-4 foi eficiente para a maioria dos elementos estudados (Tabela 1). Exceto o Pb, cujo erro de exatidão foi de 37,5 %, os demais elementos apresentaram erro igual e/ou inferior a 5,4 %.

A reprodutibilidade dos resultados de extrações seqüenciais, realizadas em triplicata, foi satisfatória para o material

de referência certificado, STSD-4-CANMET, e para as amostras de sedimentos, que apresentaram coeficiente de variação inferior a 10 %.

A exatidão calculada para comparar a concentração total com a soma das 5 fases da extração seqüencial do material de referência certificado, STSD-4-CANMET, (Tabela 2) foi satisfatória para a maioria dos elementos estudados. O erro de exatidão entre o somatório das fases seqüenciais e a extração total para o material de referência certificado foram inferiores a 8,5 %, exceto o Pb que apresentou um erro de 35,7 % em relação aos resultados certificados. Quanto às amostras de sedimentos, embora não sejam aqui mostradas, 60 % dos resultados apresentaram erro de exatidão < 11 %. Isto é atribuído, provavelmente, à maior heterogeneidade dos sedimentos e à presença de enxofre pirítico proveniente do carvão. Convém reportar que os elementos associados a sulfetos não são extraídos seletivamente, mas sim progressivamente, conforme visto em estudos anteriores realizados com amos-

**Tabela 1** - Concentrações totais de metais, teores de carbono orgânico e de enxofre total determinados no material de referência certificado STSD-4 CANMET e erro de exatidão.

METAL	MÉDIA, DETERMINADO ppm	MATERIAL DE REFERÊNCIA certificado-STSD-4-CANMET ppm	EXATIDÃO %
Mn	1520	1520	0
Fe	4100	4100	0
Cu	63	65	3,1
Co	13	13	0
Ni	31	30	3,0
Cr	88	93	5,4
Pb	22	16	37,5
C total %	4,1	4,1	0
S total %	0,09	0,09	0
Material de referência certificado GBW07404 (GSS-4)			
C orgânico %	0,61	0,62	1,6

**Tabela 2** - Concentrações de metais aplicando extração seqüencial e extração total ao material de referência certificado -STSD-4-CANMET e o erro de exatidão calculado em função destes dois métodos.

ETAPAS DA EXTRAÇÃO SEQÜENCIAL - ppm	Mn	Fe	Cu	Co	Ni	Cr	Pb
Trocável	38,15	4,38	0,50	0,87	1,37	nd	1,12
Carbonática	264	17,2	0,75	1,25	1,87	nd	1,86
Redutível	502	4196	6,25	3,24	1,50	nd	2,50
Oxidável	30	1172	18,0	2,24	5,0	25,8	6,0
Residual	665	36291	37,32	6,50	21,23	64,0	10,24
Total ( $\Sigma$ )	1499	41700	62,81	14,09	30,97	89,79	21,72
Material de referência certificado: Concentração total determinada experimentalmente - ppm.	1520	41000	62,80	13,5	30,81	87,99	22,30
Material de referência certificado: Concentração total - valores certificados - ppm.	1520	41000	65,0	13,0	30,0	93,0	16,0
Erro exatidão do $\Sigma$ das etapas da extração seqüencial em relação a extração total determinada experimentalmente - %	1,4	1,7	0,02	4,4	0,52	2,0	2,6
Erro exatidão do $\Sigma$ das etapas da extração seqüencial em relação ao valor certificado - %	1,4	1,7	3,4	8,4	3,2	3,4	35,7

tras de matéria mineral de carvão (Teixeira et al., 1994). Alguns autores (Rapin et al., 1986; Campbell & Tessier, 1984) têm relatado que a seletividade da técnica de extração seqüencial decai acentuadamente para sedimentos ricos em sulfetos (anóxicos).

#### Estudo de metais em sedimentos, aplicando-se diferentes métodos de extração

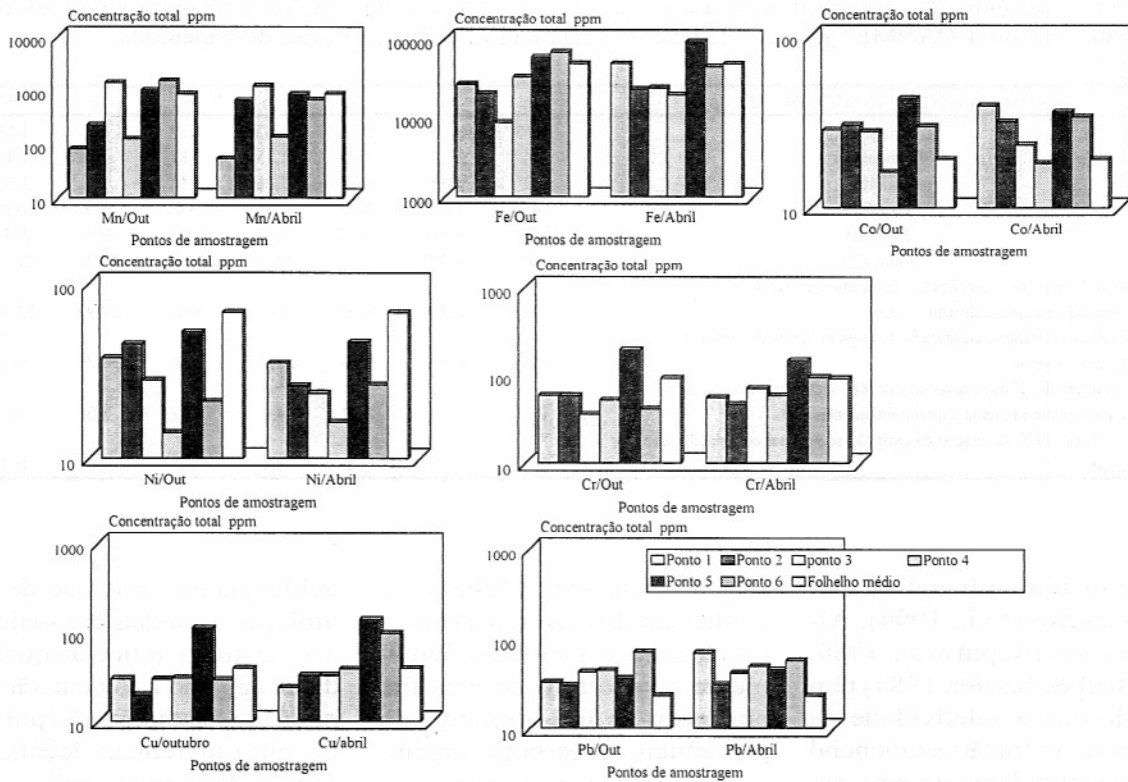
Resultados de extrações totais de metais em sedimentos podem ser vistos na Figura 2, cujas amostras foram coletadas em seis pontos da região em estudo. As concentrações totais dos metais em sedimentos coletados nos arroios (pontos 1, 2 e 3) mostraram-se acima dos valores do folhelho médio (Bowen, 1979) em ambos os meses para Co e Pb. A distribuição espacial dos metais nos arroios mostrou concentração mais elevada de Fe, juntamente com Co e Pb na área de maior influência do carvão, ponto 1. Estes elementos apresentaram valores mais elevados no mês de Abril e isto pode ser relacionado ao fato de o teor de S, no ponto 1, ser mais signifi-

cativo neste mês (Tabela 3), evidenciando a associação destes elementos a sulfetos. Juntamente com o teor de enxofre, observou-se um aumento do percentual de carbono orgânico (Tabela 3), indicando aumento da quantidade de carvão no sedimento deste local.

Os sedimentos coletados no rio Jacuí (pontos 4, 5 e 6) mostraram concentrações mais significativas de Cu, Co, Cr e Ni em ambos os meses estudados para o local a jusante, 100m da siderúrgica (ponto 5), e estes valores, exceto o do Ni, encontram-se acima daqueles do folhelho médio (Bowen, 1979). Além destes elementos, o Fe mostrou, no ponto 5, um aumento da concentração para o mês de Abril/96. Isto pode ser atribuído à contaminação dos sedimentos por partículas atmosféricas, que tem mostrado, em estudos realizados recentemente no Município de Charqueadas, concentrações significativas de Fe (Sanchez et al., 1995). Observa-se, também, que o Cu apresentou concentração acima do folhelho médio, no local a jusante da siderúrgica (ponto 6) para a coleta realizada em Abril. A distribuição espacial dos metais no rio Jacuí

evidencia um processo de acumulação de metais em sedimentos, já que o índice de qualidade da água no rio Jacuí não tem revelado contaminação por fontes antropogênicas locais, em função da grande vazão e conseqüente poder de diluição (Vecchio et al., 1996).

Apesar da extração total possibilitar a quantificação dos elementos metálicos nos sedimentos, estas não permitem avaliar quantitativamente a contribuição antropogênica e o risco potencial de liberação destes metais. Diante disso, aplicou-se o esquema seqüencial às amostras dos pontos 1, 2 e 6, com a finalidade de conhecer a distribuição geoquímica e comparar as frações disponíveis deste esquema com a extração parcial. Os resultados de extrações seqüenciais são mostrados na Figura 3 e verifica-se que o Cu mostrou um percentual de extração mais elevado na fase oxidável de sedimento do rio Jacuí (ponto 6) para a amostra coletada em Abril/93. Estes resultados podem ser relacionados aos teores significativos de S e C (Tabela 3), indicando contaminação dos sedimentos pelo carvão. A preferência do Cu pela fração oxidável tem sido



**Figura 2** - Concentração total de metais em amostras de sedimentos coletadas em Outubro/92 e Abril/93 nos locais da Baía Conde (pontos 1, 2 e 3) e do rio Jacuí (pontos 4, 5 e 6) e valor do folhelho médio (Bowen, 1979).

**Tabela 3** - Teores de carbono orgânico e enxofre total em amostras de sedimentos.

SEDIMENTOS	CARBONO ORGÂNICO %		ENXOFRE TOTAL %	
	Outubro/92	Abril/93	Outubro/92	Abril/93
Arroio Taquara (ponto 1)	3,22	4,55	0,22	0,43
Confluência dos arroios (ponto 2)	2,15	1,10	0,14	0,05
Porto Conde - São Jerônimo (ponto 3)	3,17	1,72	0,11	0,05
Rio Jacuí - Eletrosul (ponto 4)	2,52	3,33	0,17	0,14
Rio Jacuí - AFP (ponto 5)	--	--	--	--
Rio Jacuí (ponto 6)	--	2,4	--	0,006

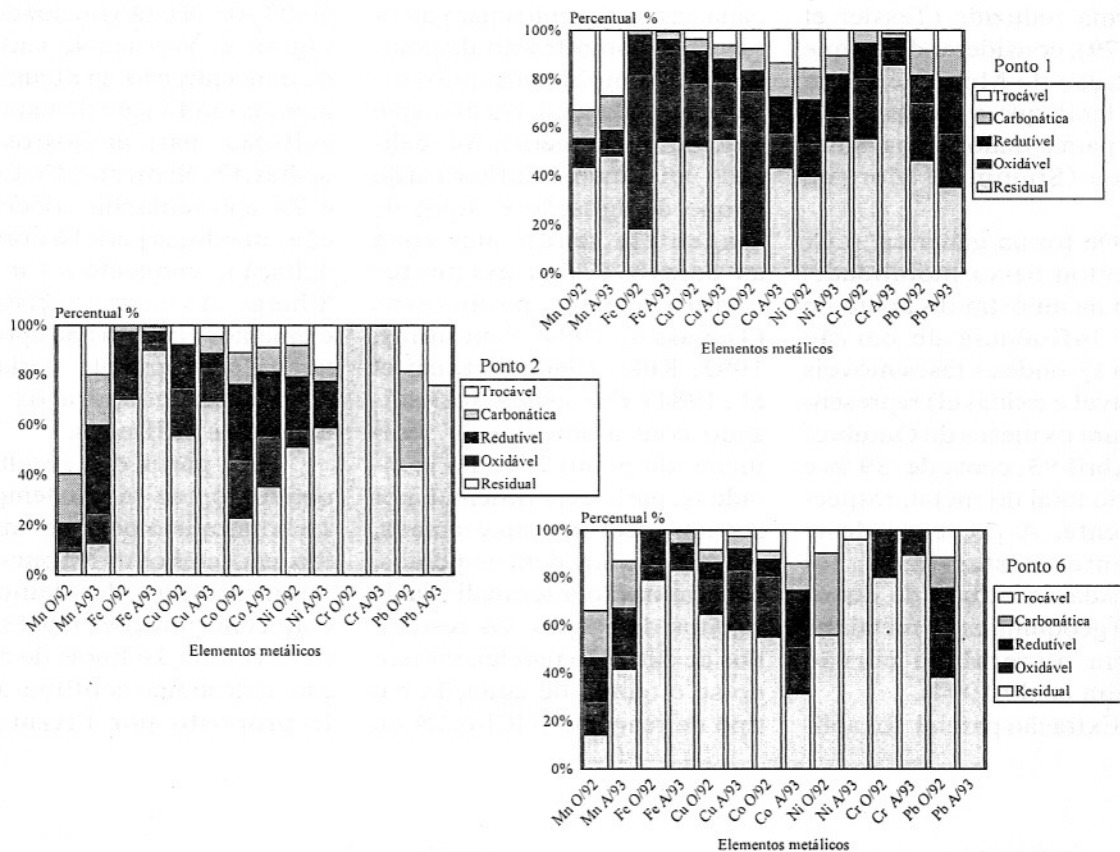
-- Não foi determinado

verificada em outros trabalhos, que evidenciaram a associação preferencial deste elemento à matéria orgânica em sedimentos (Salomons, 1995) e a sulfetos em carvões (Teixeira et al., 1994). Verifica-se, também, que este elemento mostrou concentração mais significativa na fração oxidável para a amostra coletada em Abril. Estes dados confirmam os resultados obtidos na extração total que evi-

denciaram maior concentração no mês de Abril, indicando contaminação deste elemento no sedimento.

A elevada concentração de Fe extraível (63 % e 38 %) na fração oxidável do ponto 1, relacionada aos altos teores de enxofre (Tabela 1), constata a presença de pirita em sedimentos. Juntamente com o Fe, remarca-se maior mobilidade do Co, cerca de 69 %, porém, em

menor percentual, dos elementos Pb (24 % e 22 %) e Cu (26 % e 24 %) na fração oxidável. Estes dados corroboram os resultados discutidos anteriormente na extração total, nos quais foram sugeridos associação de Co e Pb à pirita pelo fato de as concentrações destes elementos e Fe aumentarem com o teor de enxofre. Entretanto, evidencia-se uma extração excessiva para Fe e Co na fração oxidável para



**Figura 3** - Extração seqüencial aplicada às amostras de sedimentos coletadas na Bacia Conde (pontos 1 e 2) e no rio Jacuí (ponto 6).

as amostras coletadas em Outubro/92 e que pode ser explicado pelo fato destes elementos, associados, provavelmente, ao mesmo mineral, terem sido extraídos parcialmente da fase aluminossilicática. Um ataque enérgico da quarta etapa pode ter contribuído para uma dissolução parcial desta fase, resultando numa fração oxidável superestimada. Segundo Tessier et al. (1979), o peróxido de hidrogênio pode representar um comprometimento entre a completa oxidação e a alteração do material silicático e, no presente trabalho, a adição deste reagente na amostra do ponto 1 foi significativa, pelo fato do sedimento apresentar contaminação por carvão.

O Fe aparece, também,

associado à fração redutível e nos pontos 2 e 6 esta é a fase móvel dominante e mais de 70 % deste elemento encontra-se na fração residual (litogênica). Menores percentuais de Fe na fase oxidável revelam menor influência da pirita, podendo ser relacionada com a redução dos teores de enxofre (Tabela 3).

A associação do metal à fase redutível foi evidenciada, também, para Ni em locais que apresentavam maior influência de rejeitos de carvão, arroio Taquara (18 %) e arroio Conde (21 %), nos pontos 1 e 2, respectivamente. A presença de Ni na fração redutível da matéria mineral do carvão de Leão foi descrita em estudos realizados por Teixeira et al. (1994). Entretanto, a alta porcentagem de

Pb (ponto 2) e Ni (ponto 6) na fase carbonática, principalmente em outubro, encontra-se, provavelmente, superestimada. O pH = 5 desta etapa provocou uma solubilização parcial destes elementos presentes nas fases subsequentes, acarretando diferenças significativas de distribuição geoquímica entre Outubro/92 e Abril/93. Isto pode ser relacionado com os resultados obtidos, embora não sejam aqui apresentados, de testes aplicados a estas amostras, que não revelaram a presença de carbonatos.

O percentual elevado de Mn na fase trocável, chegando a atingir cerca de 60 % de extração, confirma seu alto potencial de mobilidade. A concentração elevada de Mn nesta fase sugere que o metal encontra-se



na forma reduzida (Tessier et al., 1979), considerando-se que a oxidação do Mn (II) é muito mais lenta que a oxidação do Fe(II) para a maioria das águas naturais (Stumm & Morgan, 1970).

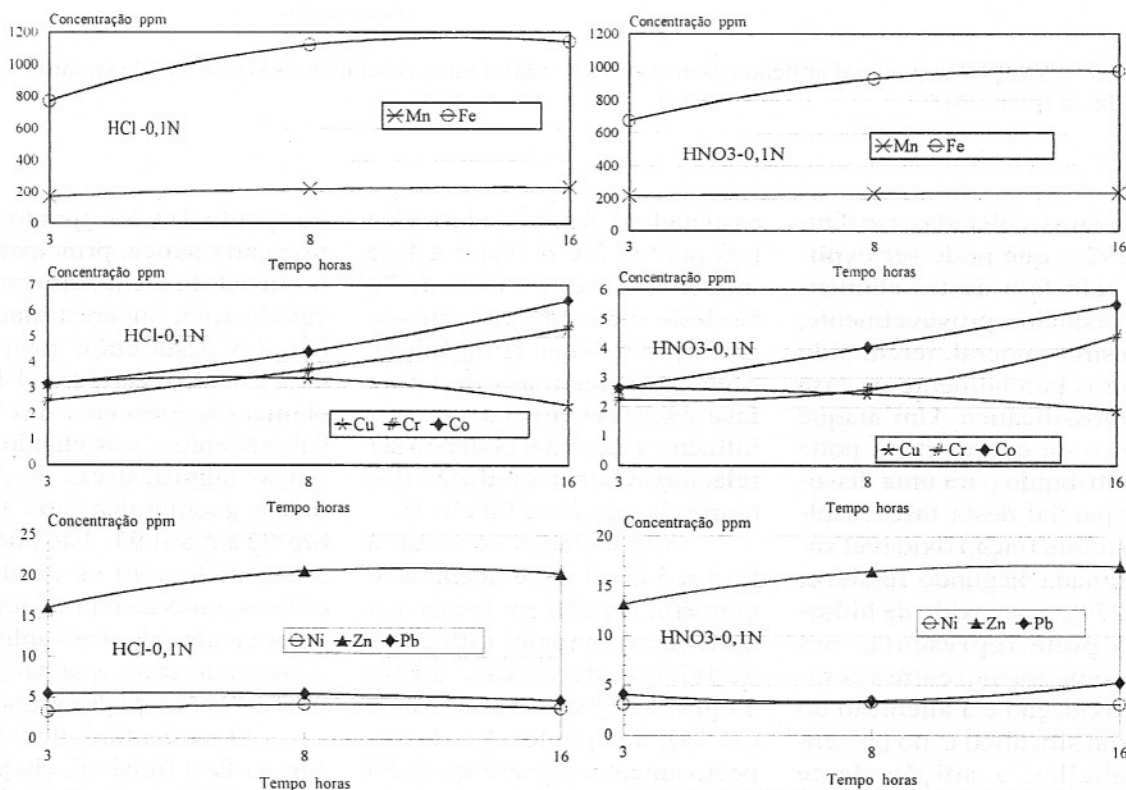
De forma genérica, o Cr apresentou baixa mobilidade, exceto na amostra do ponto de maior influência de carvão (ponto 1), onde as fases móveis (reduzível e oxidável) representam, para os meses de Outubro/92 e Abril/93, cerca de 39 % e 11 % do total do metal, respectivamente. A presença deste elemento, nestas fases, foi verificada no estudo de distribuição geoquímica de metais na matéria mineral do carvão (Teixeira et al., 1994).

Extração parcial foi apli-

cada aos sedimentos para a obtenção de uma fração disponível mais simplificada que o esquema seqüencial. Na extração parcial, inicialmente, foi realizado um estudo da influência do tempo de agitação e tipos de reagentes, tendo em vista as controvérsias existentes quanto a estes parâmetros (Travassos, 1994; Amazaray, 1992; Rule, 1986; Fiszman et al., 1984). Este estudo foi realizado com a amostra de sedimento do ponto 2, como já citado na parte experimental, por ser um local que apresentava, em relação aos demais pontos, contaminação intermediária de rejeitos de carvão. Os resultados de extração parcial, variando-se o tempo de agitação e o tipo de reagente (HCl-0,1N ou

HNO<sub>3</sub>-0,1N), são mostrados na Figura 4. Verifica-se variação da concentração de alguns elementos em função do tempo de agitação para ambos os reagentes. Os elementos Cr, Co, Fe e Zn apresentaram concentrações máximas para 16 horas de agitação, enquanto o Cu, para 8 horas. As concentrações dos elementos Ni e Mn não apresentaram, praticamente, variações com o tempo para os dois extratores utilizados.

A partir dos resultados obtidos, optou-se pelo tempo de 16 horas e isto pode ser atribuído, para ambos os reagentes, ao número maior de elementos com concentrações mais significativas em 16 horas de agitação. Este tempo confirma aquele proposto por Fiszman et



**Figura 4** - Variação da concentração dos metais em função do tempo de agitação empregando-se diferentes reagentes ( HCl-0,1 N e Tabela 4 - Concentrações e percentuais de metais obtidos em extrações parciais e no somatório das fases móveis do esquema seqüencial em amostras de sedimentos HNO<sub>3</sub>) na extração parcial de metais em sedimentos.

al.(1984) no estudo de extração parcial aplicada a sedimentos.

O comportamento de extração de metais entre os dois reagentes não apresentou variação significativa para a maioria dos elementos estudados, porém, as concentrações dos metais extraídos com HCl-0,1N foram ligeiramente superiores às realizadas com HNO<sub>3</sub>-0,1N. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Fiszman et al.(1984), que constataram melhor eficiência de extração com HCl-0,1N para a maioria dos elementos estudados.

A partir dos resultados obtidos acima, optou-se pelo HCl-0,1N com 16 horas de agitação para ser aplicado nas demais amostras de sedimentos (pontos 2 e 6). A comparação entre os resultados obtidos nas extrações parciais com HCl-0,1N, para 16 horas de agitação, e o somatório das frações mó-

veis do esquema seqüencial para amostras de sedimentos nos pontos 1, 2 e 6 é mostrado na Tabela 4. Verifica-se, para a maioria dos elementos estudados, diferenças no percentual de extração entre o método parcial e o somatório das quatro primeiras fases (móveis) do esquema seqüencial. Este último apresentou, nos sedimentos estudados, um percentual de extração mais elevado para a maioria dos elementos e isto deve-se ao fato dos reagentes utilizados no esquema seqüencial serem mais seletivos. As extrações destes elementos, realizadas com HCl-0,1 N, não liberaram a quantidade representativa do metal disponível para organismos aquáticos. Isto pode ser atribuído, em parte, à associação parcial destes metais às frações, provavelmente, redutíveis e/ou oxidáveis, cujos reagentes empregados no es-

quema parcial não extraem a total fração potencialmente disponível. O percentual de extração parcial aproximou-se do somatório das fases móveis do esquema seqüencial somente para o Mn, confirmando seu alto potencial de mobilidade em relação aos demais metais. Os resultados obtidos no presente estudo revelam uma certa concordância com os dados obtidos por Baisch (1994) no estudo de extração parcial (HCl-0,1N) aplicado a sedimentos. Segundo este autor, a extração com HCl 0,1N não é suficiente para extrair a totalidade dos metais potencialmente disponíveis. Entretanto, os dados apresentados, neste estudo e por Baisch (1994), contrariam, de certa forma, os dados relatados por Fiszman et al.(1984), que indicaram a extração de metais dos sedimentos com HCl 0,1N não ter sido significativamente di-

**Tabela 4** - Concentrações e percentuais de metais obtidos em extrações parciais e no somatório das fases móveis do esquema seqüencial em amostras de sedimentos.

Ponto 1 (Arroio Taquara)														
EXTRAÇÕES	Mn		Fe		Cu		Co		Ni		Cr		Pb	
	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.
HCl-0,1N, ppm	27,1	21,7	2262	386	2,8	0,8	Nd	3,7	2,4	1,7	0,8	Nd	5,4	Nd
Extração, %	33,9	41,4	8,6	0,8	9,4	3,2	Nd	9,4	6,3	4,8	1,4	Nd	16,6	Nd
Fases móveis(1+2+3+4)														
ext. seqüencial, ppm	30,8	25,9	20702	19239	12,8	9,5	27,1	20,6	18,7	20,6	25,8	7,1	17,3	36,1
Extração, %	56,5	51,7	81,6	45,6	47,8	44,8	95,7	56,7	60,0	5,7	44,6	13,3	53,6	64,5
Total, ppm	79,9	52,5	26240	48230	29,9	23,8	28,1	39,0	37,2	34,7	58,1	54,7	32,5	68,6

Ponto 2 (Arroio Conde)														
EXTRAÇÕES	Mn		Fe		Cu		Co		Ni		Cr		Pb	
	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.
HCl-0,1N, ppm	229	452	1141	522	2,3	1,8	6,4	8,6	3,7	1,7	5,3	Nd	4,7	Nd
Extração, %	89	70,5	5,6	2,2	11,8	5,6	21,6	27,2	8,3	6,6	9,2	Nd	15,8	Nd
Fases móveis (1+2+3+4)														
ext. seqüencial, ppm	256,5	624	6626	2074	14,0	12,0	27,5	29,7	12,2	10,0	Nd	Nd	16,8	6,2
Extração, %	90,6	87,3	29,5	10,6	44	30,5	77,2	64,7	49	41,1	Nd	Nd	56,6	24,1
Total, ppm	257	641	20358	23270	19,6	32,5	29,7	31,5	44,8	25,7	57,5	45,7	29,7	30,9

Ponto 6 (Rio Jacuí)														
EXTRAÇÕES	Mn		Fe		Cu		Co		Ni		Cr		Pb	
	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.	Out.	Abr.
HCl-0,1N, ppm	1284	263	882,4	177	0,3	5,3	5,2	1,3	3,6	Nd	Nd	Nd	2,3	Nd
Extração, %	86,4	72,8	1,4	0,4	1,0	5,6	17,6	3,7	17,3	Nd	Nd	Nd	3,3	Nd
Fases móveis (1+2+3+4)														
ext. seqüencial, ppm	1112	201	11902	7385	10,1	33,3	12,6	30,2	6,9	1,1	5,1	6,8	39,0	Nd
Extração, %	86	58,4	21	17,4	35,4	41,9	45,0	8,6	43,9	3,8	19,4	10,2	61,6	Nd
Total, ppm	1487	271,5	67726	44521	29,2	95,4	29,5	3,6	20,8	25,7	40,4	93,0	70,3	56,9

Out. : Outubro/92; Abr. : Abril/93; Nd : < LD do espectrômetro de absorção atômica.

ferente daquela do somatório das fases móveis da extração seqüencial. Esta diferença pode ser atribuída aos diferentes tipos de sedimentos estudados (marinho e rio).

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos de extrações totais aplicadas às amostras de sedimentos pode-se dizer que a distribuição espacial dos metais nos arroios apresentou concentrações mais significativas de Fe, juntamente com Co, Pb e Cu para o local de maior influência de carvão (ponto 1). A distribuição espacial de metais no rio Jacuí evidenciou um processo de acumulação de Cu, Co, Cr, Ni e Fe nos sedimentos a jusante da siderúrgica.

A distribuição geoquímica dos metais evidenciou contaminação dos sedimentos pela pirita, principalmente, no arroio Taquara (ponto 1), que é a área que apresenta influência mais direta de atividades de mineração de carvão. Isto foi constatado pelo percentual mais elevado de Fe na fase oxidável

e pelo teor significativo de enxofre nos sedimentos. Percentual elevado na fase oxidável foi, também, verificado para Co, Pb e Cu, sugerindo associação destes elementos a sulfetos.

A diminuição de contaminação dos sedimentos pela pirita no arroio Conde (pontos 2 e 3) e, principalmente, no rio Jacuí (pontos 4,5 e 6) pode ser constatada pela redução da concentração de Fe disponível e do teor de enxofre nos sedimentos. Entretanto, no ponto 6, a presença dos elementos Cu e Co, nas fases móveis da extração seqüencial, sugere contaminação dos sedimentos pelas fontes existentes, siderurgia, termoelétrica e depósito de rejeitos de carvão e cinzas, situadas a montante deste local.

Os dados obtidos nas extrações parciais aplicadas aos sedimentos mostraram que a utilização do HCl 0,1N e o tempo de agitação de 16 horas foram os parâmetros que reproduziram melhores resultados. Entretanto, no estudo comparativo de mobilidade potencial dos metais, aplicando-se diferentes métodos de extrações

(parciais e seqüenciais), verificou-se que a utilização de uma única etapa de ataque com ácido fraco não é eficiente para liberar a totalidade dos elementos da fração disponível. O percentual de extração obtido pelo somatório das fases móveis da extração seqüencial foi superior aos obtidos pela extração parcial, para a maioria dos elementos estudados. O Mn não apresentou diferenças significativas entre os dois métodos, devido ao fato deste elemento apresentar maior mobilidade.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao Laboratório de Solos da Faculdade de Agronomia/UFRGS pela permissão de utilizar o espectrômetro de absorção atômica para a determinação dos elementos metálicos. Agradecimentos especiais ao químico Eduardo Salgado pelo auxílio nas análises de sedimentos e aos técnicos Cledion de Moura Peixoto - FEPAM e Claudomiro Machado - CIENTEC pela realização das amostragens de sedimentos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMAZARRAY, M.T.R. (1992) Origem e distribuição e formas de transferência de elementos-traço na Lagoa Emboaba - Uma lagoa costeira do Estado do Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado, UFSCAR-SP.
- ANDRADE, P.P. (1989) Estudos dos efeitos da poluição ambiental aérea sobre a saúde da população entre duas cidades da região carbonífera do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado, CPGP/UFRGS, 104p.
- ANGELIDIS, M. & GRIMANIS, A.P. (1989) Geochemical partitioning of Co, Cr, Fe, Sc and Zn in polluted and non-polluted marine sediments. *Environ. Pollut.*, **63**:31-46.
- ARMANSSON, H. ; BURTON, J.D; JONES, G.B.; KNAP, A.H. (1985) Trace metals and hydrocarbons in sediments from the Southampton Water Region, with particular reference to the influence of oil refinery effluent. *Mar. Environ. Res.*, **15**:31-44.
- ASTM (1995a) Standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen and nitrogen in laboratory samples of coal and coke. ASTM-D 5373-93, 5. **5**:456-459.
- ASTM (1995b) Standard test methods for sulfur in the analysis sample of coal and coke, using high temperature tube furnace combustion methods. ASTM-D4239-94, 5. **5**:363-375.



- BAISCH, P. (1994) Les oligo-elements metalliques du systeme fluvio-lagunaire dos Patos (Bresil)- Flux et devenir. Tese de Doutorado, Université de Bordeaux I, 230p.
- BARBANTI, A & SIGHINOLFI, G.P. (1988) Sequential extraction of phosphorous and heavy metals from sediments: Methodological considerations. *Environ. Technol. Lett.*, **9**:127-134
- BLACK, C.A. (1965) Methods soil analysis. Parte II. p.1372-1378.
- BLOOM, H. & AYLING, G.M. (1977) Heavy metals in the Derwent Estuary. *Environ. Geol.*, **2**:3-22.
- BOWEN, H.J.M. (1979) *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, New York, 333p.
- CAMPBELL, P.G.C. & TESSIER, A. (1984) Paleolimnological approaches to the study of acid deposition: metal partitioning in lacustrine sediments. In: Proc. of US Mine Vent. Symp., EPA Workshop on Paleolimnological studies of the history and effects of acidic precipitation. S.A Norton (Ed.) Rockport, Maine, p.234-274.
- CETESB (1988) Guia de coleta e preservação de amostras de água. Relatório Técnico, São Paulo, 150p.
- DOMINIK, J.; MANGINI, A.; PROSI, F. (1984) Sedimentation rate variations and anthropogenic metal fluxes into lake constance sediments. *Environ. Geol.*, **5**:151-157.
- EPA (1980) Interim methods for sampling and analysis of priority pollutants in sediments and fish tissue. EPA 600/4-81-055.
- FIEDLER, H. & SOLARI, J. (1988) Caracterização do impacto ambiental da Mina de Candiota sobre as águas superficiais da região. In: Encontro de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, 13, São Paulo. Proc., p.483-498.
- FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; DRUDE de LACERDA, L. (1984) Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, RJ. *Environ. Technol. Lett.*, **5**:567-575.
- FÖRSTNER, U. & SALOMONS, W. (1980) Trace metal analysis on polluted sediments, part I: assessment of sources and intensities: *Environ. Technol. Lett.*, **1**:494-506.
- GRUPTA, S.K. & CHEN, K.Y. (1975) Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environ. Technol. Lett.*, **10**:129-158.
- JABLONSKI, A.; TEIXEIRA, E.C. ; PESTANA, M.H.D. (1992) Description of the environmental situation of the coal region in the state of Rio Grande do Sul. Brazil In: R.K. Singhai; A.K. Mehrotra; K. Fytas; J. Collins (Ed.) Second Intern. Conf. on Environmental Issues and Management of Waste in Energy and Mineral Production Calgary/Canada. *Proced.*, p.1090-1093.
- MANTEI, E.J. & COONROD, D.D. (1989) Heavy metal content in the stream sediments adjacent to a Sanitary Landfill. *Environ. Geol. Water Sci.*, **13**(1):51-58.
- MEGUELLATI, N.; ROBBE, D.; MARCHANDISE, P. ; ASTRUC, M. (1983) A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments - interpretation. In: Intern. Conference of Heavy Metals in the Environment, Heidelberg. *Proc.*, **2**:1090-1093.
- MOORE, J.N.; BROOK, E.J.; JOHNS, C. (1989) Grain size partitioning of metals in contaminated coarse - grained River Floodplain Sediment: Clark Fork River, Montana, USA. *Environ. Geol. Water Sci.*, **14**(2):107-115.
- MORCH, V. M. (1991) Investigação do grau de contaminação de solos e de sedimentos das regiões de Candiota e de Charqueadas (RS) com elementos traço de relevância ambiental. Dissertação de Mestrado, PPQ/UFSM. 134p.
- PESTANA, M.H.D.; FORMOSO, M.L.L.; TEIXEIRA, E.C. (1995) Heavy metals in stream sediments from copper and gold mining areas in Southern Brazil. In: International Conference on Heavy Metals in the Environment, 10, Hamburg. *Proc.*, p.307-310.
- RAPIN, F.A.; TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; CARIGNAN, R. (1986) Potencial artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environ. Sci. Technol.*, **20**:836-840.
- ROY, P.S. & CRAWFORD, E.A. (1984) Heavy metals in a contaminated Australian estuary dispersion and accumulation trend. *Estuar. Coast. and Shelf Sci.*, **19**:341-358.
- RULE, J. (1986) Assessment of trace element geochemistry of Hampton Roads Harbor in Lower Chesapeake Bay area sediments. *Environ. Geol.*, **2**(5):289-293.
- SALOMONS, W. (1995) Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions; prevention. *J. Geochem. Explor.*, **52**:5-23.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. (1984) *Metals in the hydrocycle*: New York, Springer-Verlag, 349p.
- SANCHEZ, J.D.; TEIXEIRA, E. C.; FERNANDES, I.D.; PESTANA, M.H.D.; MACHADO, R.P.



- (1994) Estudos da concentração e da mobilidade dos elementos metálicos nas cinzas da usina termoeletrica de Candiota. *Geochim. Brasil.*, **8**(1):41-50.
- SANCHEZ, J.C.D.; TEIXEIRA, E.C.; ISAÍÁ, T.; VECCHIO, G.; PESTANA, M.H.D., FORMOSO, M.D.L. (1995) Estudo de partículas totais em suspensão e metais associados na região do Baixo Jacuí, R.S. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 5, e Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, 3, Niterói. Proc., 5p.
- SANSTCHI, P.H.; NIXON, S.; PILSON, M.; HUNT, C. (1984) Accumulation of sediments trace metals (Pb, Cu) and total hidrocarbons in Narragansett Bay, Rhode Island. *Estuar. Coast. And Shelf Sci.*, **19**:427-449.
- STUMM, W. & MORGAN J.J. (1970) *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters.* Willey - Interscience, New York, **10**:514-563.
- TEIXEIRA, E.C.; SAMAMA, J.; BRUN, A. (1992) Study of different leaching methods of metallic elements from coal fly ash. *Environ. Technol.*, **12**(12):1187-1192.
- TEIXEIRA, E.C.; PESTANA, M.H.D.; SANCHEZ, J.; FERNANDES, I. (1994) Geochemical distribution of metallic elements in the mineral matter of Brazilian coals. *Environ. Technol.*, **15**:989-996.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. (1979) Sequential extration procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51**(7):844-851.
- THIES, W. (1992) Consultor programa GTZ-FEPAM. Comunicação pessoal.
- TRAVASSOS, M.P. (1994) Gestão em poluição ambiental: caso da poluição por metais pesados no rio Caí, RS. Dissertação de Mestrado, UFF. 207p.
- VECCHIO, G.R.; HAASE, J.; PANKOWSKI, A.; TEIXEIRA, E.C.; SANCHEZ, J.D. MIGLIAVACCA, D. (1996) Estudo de um índice de qualidade de água na região do Baixo Jacuí - RS. In: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES e Associazione Nazionale di Engegneria Sanitari-Ambiental-ANDIS. Proc., **VI**(032):1-12.
- WELTÉ, B.; BLÉS, N; MONTIEL, A. (1983) Etude des differents methodes de speciation des metaux lourds dans les sediments. II Applications. *Envir. Techn. Letters*, **4**:225-238.
- ZANARDI, Jr., W. (1990) Avaliação do sistema de Lagoas em áreas de mineração de carvão a céu aberto, com ênfase nas concentrações de metais pesados em água, planta e substrato. Dissertação de Mestrado, UFRGS. 98p.