



EXTRAÇÃO PARCIAL APLICADA A SEDIMENTOS FLUVIAIS EM ÁREAS IMPACTADAS POR ATIVIDADES DO PROCESSAMENTO DE CARVÃO

E.C. Teixeira¹, J.D. Sánchez², M. Alves¹, L.S. Ortiz¹, M.L.L. Formoso³

¹Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Rua Carlos Chagas 55/707, CEP 90030-020, Porto Alegre, RS

²Fundação de Ciência e Tecnologia, R. Washington Luís, 675, CEP 90010-460, Porto Alegre, RS

³Centro de Pesquisa Geoquímica e Petrologia - UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 94501-970, Porto Alegre, RS

Recebido em 07/99; aprovado para publicação em 04/00

ABSTRACT

This work aims at the study of fluvial sediments contamination in Conde stream and Jacuí river basins, which are areas under impact of coal processing and steel industry. Sediment sampling was carried out during four months (November/94, February/95, May/95 and November/95) in ten stations in the studied area. Total and partial extraction were applied to sediment samples. Results of total extraction, in comparison to background points, showed higher trace metal concentration in some sediment samples. The use of Enrichment Factor and Geoaccumulation Index confirmed a moderate metal element enrichment tendency in the same points. Metal potential mobility was evaluated according to the partial extraction method, using HCl 0,1 M and HCl 0,5 M. Although results have showed a higher extraction percentage for most of the samples when applying HCl 0,5 M, the difference between two extractors was little significant to the most studied elements. The mobility of the studied elements was evidenced by statistical analysis of the data. The contamination was attributed to local pollution sources, related to the coal in Conde stream sub basin and to the steel industry in Jacuí river.

RESUMO

O presente trabalho visa estudar a contaminação dos sedimentos fluviais localizados nas bacias do arroio do Conde e do rio Jacuí, cujas áreas, situadas na região Baixo Jacuí, encontram-se impactadas por atividades de processamento de carvão e siderurgia. As amostragens de sedimentos foram realizadas durante quatro meses em dez locais da área de estudo. Extrações totais e parciais foram aplicadas às amostras de sedimentos. Resultados da extração, em comparação aos pontos de referência, mostraram concentração mais elevada de elementos metálicos em algumas amostras de sedimentos. Aplicação do Fator de Enriquecimento e do Índice de Geoacumulação confirmou tendência de enriquecimento moderado destes elementos metálicos para as mesmas amostras de sedimentos. A mobilidade potencial dos metais foi avaliada aplicando-se a técnica de extração parcial com HCl-0,1 M e HCl 0,5 M. Embora a extração com HCl 0,5 M tenha mostrado percentagem de extração mais elevada, a diferença entre os dois extratores foi pouco significativa para a maioria dos elementos estudados. O tratamento estatístico com aplicação da análise fatorial permitiu evidenciar a mobilidade dos elementos estudados, cuja contaminação foi atribuída às fontes locais por carvão na sub-bacia do arroio do Conde e pela siderurgia no rio Jacuí.

INTRODUÇÃO

As atividades de processamento do carvão provocam efeitos potencialmente negativos ao meio ambiente, especialmente no que se refere à degradação da qualidade dos recursos hídricos. Estas alterações refletem tanto na composição química e nas características físicas e biológicas da água como na geoquímica dos sedimentos, responsáveis pela fixação dos poluentes lançados nos cursos d'água e pela liberação dos contaminantes a longo prazo.

No carvão, encontram-se praticamente todos os elementos da tabela periódica, ora nos minerais (carbonatos, sulfetos, óxidos hidróxidos de Fe/Mn, aluminossilicatos), ora na matriz orgânica, ou em ambos, dependendo de suas propriedades e dos processos físicos e químicos desenvolvidos antes ou após a maturação do carvão (Davidson & Clarke 1996; Finkelman, 1995; Pires et al., 1997; Pires & Teixeira, 1992). De acordo com a distribuição geoquímica, os elementos metálicos no carvão podem representar maior ou menor potencial de mobilidade e toxicidade para o ambiente. A liberação dos elementos para o meio, a partir das diversas etapas que envolvem o processamento do carvão (lavra, beneficiamento, combustão e disposição final de resíduos) e da exposição natural das rochas ricas em sulfetos, podem ser responsáveis por diversos problemas de poluição das águas e sedimentos superficiais. A descarga de drenagens ácidas, proveniente destas etapas, introduz quantidades importantes de metais dissolvidos nas águas fluviais, alterando a qualidade das águas superficiais. Estes poluentes irão associar-se aos sedimentos, a partir da adsorção às partículas coloidais ou através da precipitação conjunta com hidróxidos de ferro, formando camadas superficiais de colo-

ração alaranjada, características dos sedimentos impactados por drenagem ácida.

Atualmente, a produção de carvão no Rio Grande do Sul representa 60% da produção nacional, atingindo cerca de 3.000.000 t/ano, cuja principal utilização é a geração de energia elétrica. Nesse contexto, o estado do Rio Grande do Sul, conhecido pelas ocorrências e atividades carboníferas, apresenta sérios problemas ambientais advindos das atividades do processamento do carvão.

Dentre as diversas regiões do Rio Grande do Sul, envolvidas com atividades carboníferas, destaca-se o Baixo Jacuí. Nesta região, situa-se o rio Jacuí, que forma a bacia mais importante do sistema flúvio lagunar dos Patos. Este rio recebe, de forma direta e indireta, carga poluidora, que provém de uma área considerável de atividades do processamento de carvão e da siderurgia. O arroio do Conde está localizado à margem direita do Rio Jacuí. A área desta sub-bacia é caracterizada pela presença de minas de carvão, que contribuem diretamente e de forma significativa com efluentes de rejeitos de carvão, dispostos de forma inadequada, e da planta de beneficiamento da Companhia de Mineração do Rio Grande do Sul.

Diversos estudos têm sido realizados nesta região com o objetivo de avaliar a qualidade dos recursos hídricos. Estes estudos têm mostrado que as fontes antropogênicas têm provocado alterações na qualidade das águas superficiais, principalmente nos locais que sofrem influência mais direta das atividades do processamento do carvão, como é o caso da sub-bacia do arroio do Conde (Vecchio et al., 1996). O rio Jacuí, pelo fato de apresentar grande vazão e conseqüente poder de diluição, não tem apresentado alterações na qualidade das águas. Entretanto,

existe a hipótese de que os poluentes das atividades de processamento de carvão e siderurgia, descarregados de forma direta ou indireta neste rio, estão, provavelmente, acumulando-se nos sedimentos.

De modo a conhecer a existência de acumulação de metais nos sedimentos, faz-se necessária a aplicação de técnicas de extração que permitam avaliar a mobilidade potencial dos poluentes. A extração parcial, por ser uma técnica simples, tem sido muito empregada para avaliar a fração disponível do metal ligado ao sedimento. Esse trabalho tem por objetivo estudar a mobilidade dos metais, aplicando técnicas de extração parcial, visando avaliar a existência de contribuição antropogênica nos sedimentos da região do Baixo Jacuí.

PARTE EXPERIMENTAL

Área de Estudo

A área em estudo (Fig. 1) compreende a região do Baixo Jacuí, com 5.126,25 km², que abrange, total ou parcialmente, os municípios de Guaíba, Eldorado do Sul, Charqueadas, São Jerônimo, Trunfo, Arroio dos Ratos, Butiá e Minas do Leão, sendo delimitada pelas seguintes coordenadas geográficas: 51° 15' até 52° 15' de longitude W e 29° 45' até 30° 15' de latitude S.

Do ponto de vista da geomorfologia, estes municípios inserem-se no Domínio Morfoestrutural das Bacias e Coberturas Sedimentares - região Geomorfológica Depressão Central do Rio Grande do Sul e, mais especificamente, na Unidade Geomorfológica Depressão Rio Jacuí. Tal unidade caracteriza-se por apresentar um relevo sem grandes variações altimétricas, dando à paisagem um caráter monótono em que se observam vastas superfícies

os quais um dos mais importantes é, na sua margem esquerda, o rio Taquari, drenando rochas vulcânicas de composição predominantemente basáltica do Planalto e sedimentos triássicos. Já na margem direita, os afluentes drenam principalmente rochas sedimentares do Permiano e do Triássico.

A sub-bacia do arroio do Conde, afluente da margem direita do rio Jacuí, apresenta uma área de drenagem de 364 km². O seu curso d'água principal tem 53 km de extensão, com declividade média de 3,6 m/km, escoando de uma cota de 200 m para 7 m (Andreazza, 1997). As nascentes do arroio do Conde são próximas ao Cerro do Roque, desenvolvendo-se por aproximadamente 53 km até sua foz, no curso inferior do rio Jacuí. Esta sub-bacia é localizada, quase integralmente, na região da Depressão Central. Os afluentes mais importantes deste arroio localizam-se na margem direita, destacando-se o arroio Martins, que recebe efluentes das minas de carvão e da cidade de Butiá. Na margem esquerda, a principal drenagem contribuinte do curso superior do arroio do Conde é o arroio Capão da Roça, curso d'água receptor dos efluentes do beneficiamento de carvão em minas do Leão.

Materiais e Métodos

As amostragens de sedimentos foram realizadas em 10 pontos, nos meses de Novembro/94, Fevereiro/95, Maio/95 e Setembro/95. Três pontos encontram-se localizados na Bacia do arroio do Conde (pontos 3, 4, e 5), que sofre influência direta das atividades de mineração e depósitos de rejeitos de carvão. Os demais pontos (7, 9, 10, 12, e 15) estão localizados no rio Jacuí e recebem contribuição de forma indireta e direta das fontes locais (termoelétrica, siderúrgica e depósitos de rejeitos de

carvão). Os pontos 1 (rio Jacuí) e 2 (arroio do Conde), pelo fato de estarem situados a montante da zona de influência das atividades antropogênicas, foram considerados como pontos de referência (background).

As amostras de sedimento foram coletadas com draga de Petersen, de forma composta, dividindo a seção transversal do curso d'água em seis partes. As amostras foram homogeneizadas, colocadas em sacos plásticos e estocadas em câmara fria (4°C). A preparação das amostras foi realizada através do peneiramento a úmido (peneiras de teflon) para a separação das partículas < 63 mm, silto-argiloso (Förstner & Salomons, 1980). A fração fina obtida foi secada em câmara de luz UV, a aproximadamente 30°C. Posteriormente, as amostras foram desagregadas em gral de ágata.

Os teores de carbono total (C_t) e enxofre total (S_t) foram determinados de acordo com ASTM-D-5373 (1995) e ASTM-D-4239 (1995), respectivamente, por via instrumental Leco (CHN 600 e SC 132), que utiliza combustão da amostra e detecção infravermelho. Resultados de testes qualitativos aplicados às amostras não evidenciaram a presença de carbonatos. O conteúdo de carbono orgânico foi determinado para algumas amostras, seguindo o procedimento proposto por Walkley-Black (1965). Estes resultados foram similares àqueles obtidos segundo ASTM-D-5373 (1995), sendo, então, estes reportados como carbono orgânico.

A extração total, aplicada às amostras de sedimentos, foi realizada por digestão ácida, em sistema aberto com HF e HClO₄, após sucessivas adições de HNO₃ e H₂O₂, até a completa eliminação da matéria orgânica (Förstner & Shoer, 1982). A precisão analítica da extração total foi avaliada utilizando material de referência cer-

tificado Canadense STDS-3 e STDS-4 CANMET, cujas análises foram feitas em 3 replicatas.

A extração parcial foi utilizada como forma de avaliar a fração mais facilmente disponível de metais, já que a mobilidade pode condicionar a transferência destes elementos para a coluna d'água. As amostras de sedimento foram lixiviadas com HCl 0,1 M e HCl 0,5 M. Apesar da extração com HCl 0,1 M ser muito empregada, esta pode subestimar a liberação de certos metais (Argese *et al.*, 1997), especialmente em áreas afetadas pela descarga de drenagem ácida de mineração. Diante disso, aplicou-se uma extração mais forte (HCl 0,5 M), a fim de realizar uma comparação entre as duas soluções. As extrações parciais HCl 0,1 M e HCl 0,5 M seguiram o método proposto por vários autores (Argese *et al.*, 1997; Laybauer, 1995; Baisch, 1994; Fiszman *et al.*, 1984), que consiste na extração com agitação constante de 16 horas na proporção 1g de amostra: 15 ml de ácido. As soluções de extração foram preparadas com água Milli-q e ácidos suprapuros. Como as extrações totais, as parciais foram realizadas em 3 vias. Entretanto, a exatidão destes testes não foi determinada pelo fato de não existir, até o presente, material de referência certificado para extração parcial.

As determinações dos metais nos extratos de sedimentos foram realizadas pelo ICP-AES, seqüencial 38-S, Jobin Yvon, acoplado um nebulizador ultra-sônico para concentrações baixas. A calibração do aparelho foi feita utilizando-se soluções com concentrações adequadas às curvas de trabalho e acidez igual a das amostras, de modo a evitar interferência de viscosidade.

Análise Estatística

Na tentativa de sintetizar e facilitar a interpretação dos dados de

sedimentos obtidos para as 8 estações de amostragem, aplicouse a técnica de análise fatorial através do método de Componentes Principais, utilizando o software "Statistic for Windows 4.3™".

A análise fatorial compreendeu as seguintes etapas: preparação da matriz de correlação, extração dos fatores e rotação de dados. No presente estudo, os resultados foram melhor interpretados utilizando a Rotação Varimax* normalizada.

As variáveis Cd, Pb, Cu, Fe, Ni, Mn, Zn, Cr, Co, Ct e St foram selecionadas para a aplicação da análise fatorial nas extrações parciais com HCl 0,1M e HCl 0,5 M.

Precisão e Exatidão

A reprodutibilidade dos dados obtidos em triplicatas foi satisfatória para o material de referência certificado, com coeficiente de variação < 8,0. A eficiência da extração total foi avaliada pela exatidão, cujos resultados revelaram que esta extração aplicada ao material de referência certificado foi eficiente para a maioria dos elementos estudados (Tabela 1). Exceto o Pb, que apresentou erro de 37%, para os demais elementos, o erro foi ≤ 5,4%. O erro para Pb pode ser explicado pela interferência do Al na linha espectral

escolhida para leitura deste elemento, superestimando sua concentração.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Extração Total

Concentrações totais médias, máximas e mínimas de metais pesados e conteúdo de C e S nos sedimentos coletados nas estações estudadas, durante 4 meses (1994 e 1996), são sumarizados na Tabela 2. Estes dados mostraram, de forma geral, valores médios mais elevados no rio Jacuí para a maioria das variáveis estudadas, indicando tendência de enriquecimento dos metais nos sedimentos deste rio. É importante salientar que a concentração total de metais representa a soma entre a fração potencialmente disponível, que indica geralmente acumulações de origem antrópica, e a fração residual, representativa dos materiais detriticos, depositados nos leitos fluviais por processos naturais de intemperismo, transporte e sedimentação.

Concentrações totais, significativamente mais altas de certos elementos-traço, foram verificadas em determinados locais, quando comparados aos pontos 1 (rio Jacuí) e 2 (arroyo do Conde), con-

siderados como pontos de referência (background) (Fig. 1).

Os pontos localizados na sub-bacia do arroio do Conde mostraram, quando comparados ao ponto 2, concentrações mais elevadas para a maioria dos elementos estudados, exceto Pb. As variáveis C_t e S_t apresentaram, também, teores médios elevados, indicando a influência das atividades de processamento de carvão, principalmente nos pontos 3 e 4, que recebem efluentes do beneficiamento e das drenagens de áreas de disposição de rejeitos da mineração de carvão. Fe, juntamente com S_t , foi mais elevado no ponto 3, sugerindo a presença de pirita no sedimento (Tabela 2).

Em relação ao rio Jacuí, a distribuição dos elementos estudados foi mais homogênea para as amostras estudadas, com exceção do ponto 10, que mostrou picos de concentração mais acentuados para Cu e Cr. Nota-se, ainda, que as concentrações de Fe, Mn e Cu foram mais elevadas no rio Jacuí, praticamente em todos pontos, o que pode ser atribuído à constituição litológica da região, especialmente à presença de derramens basálticos, que resulta em sedimentos naturalmente ricos em óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (Baisch, 1994), potenciais carreadores de metais-traço, como, por exemplo, o Cu.

Tabela 1 - Extração total aplicada ao material de referência certificado - Canadá (STSD-4 e STSD-3 CANMET).

Metal	Média µg/g	CV %	STSD-4 µg/g	Exatidão %	Metal	Média µg/g	CV %	STSD-3 µg/g	Exatidão %
Mn	1520	0,48	1520	0,0	Mn	2737	0,4	2730	0,26
Fe	41000	0,52	41000	0,0	Fe	42000	3,5	44000	4,5
Cu	63	1,0	65	3,1	Cu	39,1	0,54	39,0	0,26
Co	13	7,3	13	0,0	Co	18,0	0,0	16,0	12,5
Ni	31	2,5	30	3,3	Ni	32,8	2,63	30,0	9,3
Cr	88	0,8	93	5,4	Cr	81,5	4,0	80,0	1,9
Zn	104	2,0	107	2,8	Zn	206	0,0	204	0,9
Pb	22	3,3	16	37,5	Pb	41,0	3,14	40,0	2,5
Cd	0,59	0,34	-	-	-	-	-	-	-

*Varimax" é um método de rotação ortogonal, que centraliza sobre a simplificação das colunas em um fator, maximizando a variancia das cargas ao quadrado, em cada coluna.

Tabela 2 - Resultados de extração total aplicada as amostras de sedimentos de rios e arroios.

Pontos		Mn µg/g	Fe %	Cu µg/g	Co µg/g	Ni µg/g	Cr µg/g	Zn µg/g	Pb µg/g	Cd µg/g	C %	S %
Arroio do Conde												
2	média	243	2,29	10,3	16,3	7,14	27,2	55,4	32,8	0,48	1,82	0,04
	min-max	155-313	1,69-3,4	6,90-14,5	14,4-18,3	6,70-7,60	21,8-32,9	47,6-71,1	27,6-41,4	0,18-0,93	1,30-2,47	0,03-0,05
3	média	192	3,4	17,7	17,2	19,0	40,4	55,9	27,3	0,68	2,87	0,41
	min-max	54,0-695	2,71-4,1	16,3-19,3	11,8-25,5	13,3-37,2	33,7-47,8	41,8-83,3	15,7-42,6	0,43-1,10	2,08-4,55	0,21-0,75
4	média	133	1,81	21,0	14,8	17,5	44,3	77,0	28,9	0,37	13,3	0,35
	min-max	45,2-273	1,05-2,68	16,4-23,7	12,0-17,5	12,2-26,3	40,5-47,0	61,2-112	23,2-36,1	0,16-0,67	5,70-17,7	0,17-0,51
5	média	493	2,97	28,9	44,1	33,8	43,4	109	33,7	0,83	3,30	0,15
	min-max	219-770	2,03-4,06	19,6-41,3	29,7-63,7	25,7-44,8	31,9-66,5	76,5-149	29,7-38,4	0,45-1,56	1,19-5,60	0,03-0,23
Rio Jacuí												
1	média	609	3,20	37,9	29,8	20,0	39,8	82,3	27,6	0,63	1,56	0,04
	min-max	343-977	1,76-4,07	30,7-50,2	20,0-38,9	14,8-24,7	31,8-44,2	50,3-99,2	24,1-31,0	0,11-1,15	1,24-1,78	0,02-0,05
7	média	575	3,74	30,3	27,0	18,1	38,1	72,4	27,4	0,58	2,20	0,07
	min-max	496-715	2,79-4,89	15,0-41,5	17,8-34,3	10,5-29,2	25,2-48,7	52,2-87,0	24,3-34,2	0,45-0,87	1,74-3,76	0,02-0,16
9	média	782	4,87	67,7	47,6	29,2	73,4	93,1	34,8	0,79	2,93	0,08
	min-max	121-1229	1,95-7,17	30,3-106	16,1-111	13,2-51,5	36,6-141	45,4-149	20,0-48,9	0,26-1,06	2,39-3,60	0,05-0,17
10	média	883	6,18	87,0	49,0	40,3	110	116	32,2	0,86	2,48	0,04
	min-max	412-1231	4,0-9,29	47,6-137	33,9-81,0	26,8-52,5	56,6-180	78,1-143	24,8-45,0	0,48-1,08	1,73-3,40	0,03-0,05
12	média	683	4,58	55,2	49,7	34,1	73,9	102	34,1	0,33	1,83	0,04
	min-max	618-718	3,70-5,23	44,5-63,9	27,0-106	26,8-41,6	56,3-117	75,3-123	30,0-41,8	0,11-0,67	1,37-2,02	0,03-0,05
15	média	1035	5,03	55,1	36,3	26,7	76,3	99,8	38,5	0,44	2,42	0,05
	min-max	271-2289	4,31-6,72	29,2-95,4	29,4-55,3	20,8-40,0	40,4-151	78,6-119	29,7-57,0	0,10-0,87	2,14-2,87	0,04-0,05

Fator de Enriquecimento e Índice de Geoacumulação

De forma a prever a existência de acumulação de metais estudados em sedimentos, calculou-se o Fator de Enriquecimento (FE), utilizando-se o Al como normalizador geoquímico e os pontos 1 (rio Jacuí) e 2 (sub-bacia do arroio do Conde) como referência (background). Da mesma forma, foi realizado o cálculo do Índice de Geoacumulação (Igeo), utilizando a concentração dos metais totais presentes na fração silte/argila e nos pontos 1 e 2 como referência.

O FE foi calculado e classificado segundo o método proposto por Tomlinson *et al.* (1980**), citado por Förstner (1989) e o Igeo foi determinado segundo a fórmula

de Müller, citada em Förstner (1989)* **. Os dados resultantes das equações do FE e do Igeo permitiram classificar a contaminação, de forma geral, como moderada, com valores variando entre > 1 - 3 (FE) e > 1 - 2 (IG).

No rio Jacuí, Cr e Cu mostraram, respectivamente, FE médio mais elevado nos pontos 10 (FE 2,5 e 2,8), 12 (FE 1,7 e 1,8) e 15 (FE 1,4 e 1,5), localizados a jusante das fontes antropogênicas. O Mn mostrou FE médio de 1,7 para o ponto 9 e 1,6 para o ponto 10, indicando contribuição provável da termalétrica, devido a estocagem de carvão e cinzas às margens do rio. Esta mesma tendência de comportamento foi verificada através do Igeo para Cu e Cr (Igeo variando entre 1-2). Os demais elementos

estudados (Co, Zn, Mn e Fe) apresentaram valores de FE e Igeo pouco significativos.

Ambos os índices aplicados aos sedimentos da sub-bacia do arroio do Conde revelaram a existência de contaminação moderada de Cu e Ni nos pontos 3 e 4. No ponto 5, o enriquecimento foi mais significativo para Cu (FE 2,2 e Igeo 1), Co (FE 2,6 e Igeo 2), Zn (FE 1,8 e Igeo 1) e Mn (FE 1,8 e Igeo 1) e Ni (FE 3,4 e Igeo 2).

FE e Igeo, determinados em relação aos dados brutos, indicaram a existência, provável, de poluição por determinados elementos-traço estudados, principalmente em locais mais próximos às fontes antropogênicas no rio Jacuí e na sub-bacia do arroio do Conde.

** $FE = \frac{[Me]_s}{[Al]_s} / \frac{[Me]_b}{[Al]_b}$; onde: FE = fator de enriquecimento; $[Me]_s$ = concentração do metal "n" no sedimento analisado; $[Al]_s$ = concentração de Al no sedimento analisado; $[Me]_b$ = nível de base (background) do metal "n"; $[Al]_b$ = nível de base do Al. *** $Igeo = \log_2 (C_n / 1,5 \times B_n)$; onde: C_n = concentração do elemento "n" no sedimento analisado; B_n = nível de base do elemento "n" no folhelho médio; 1,5 = fator de correção para as possíveis variações do background, causadas por diferenças litológicas

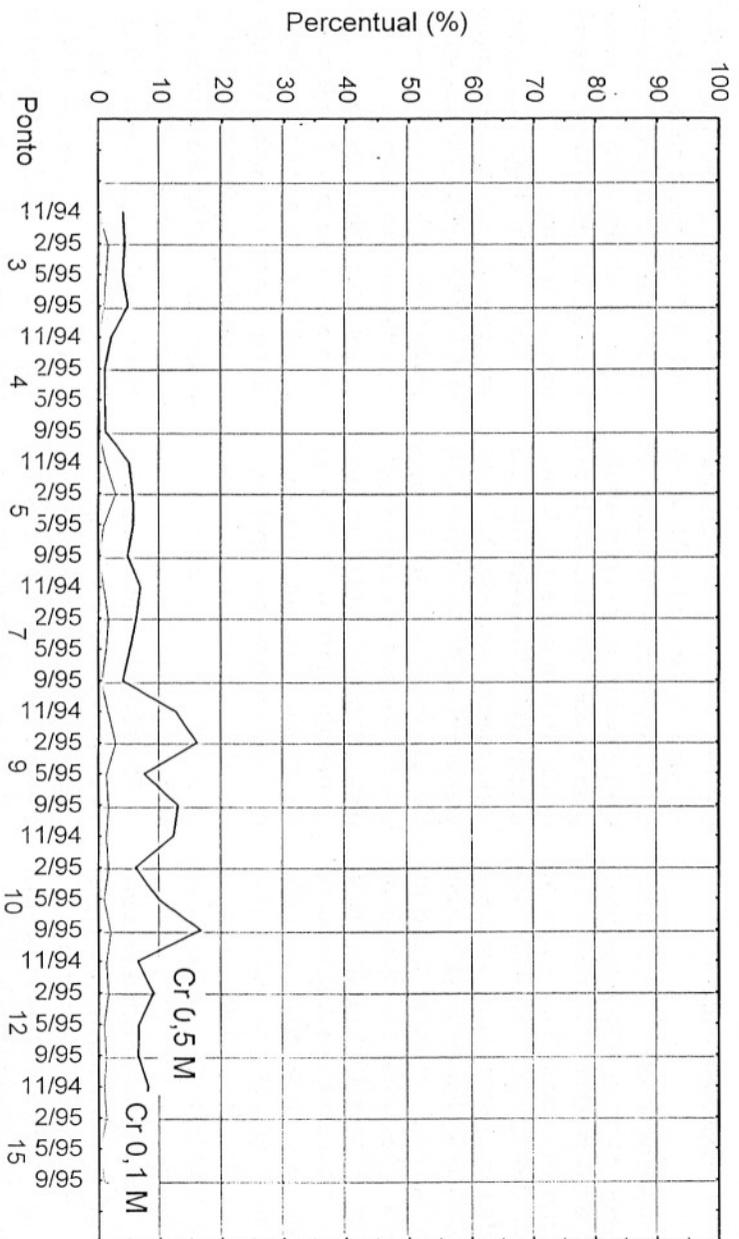


Figura 2 b - Extrações parciais HCl 0,5M e HCl 0,1M aplicadas aos sedimentos fluviais - Cr.

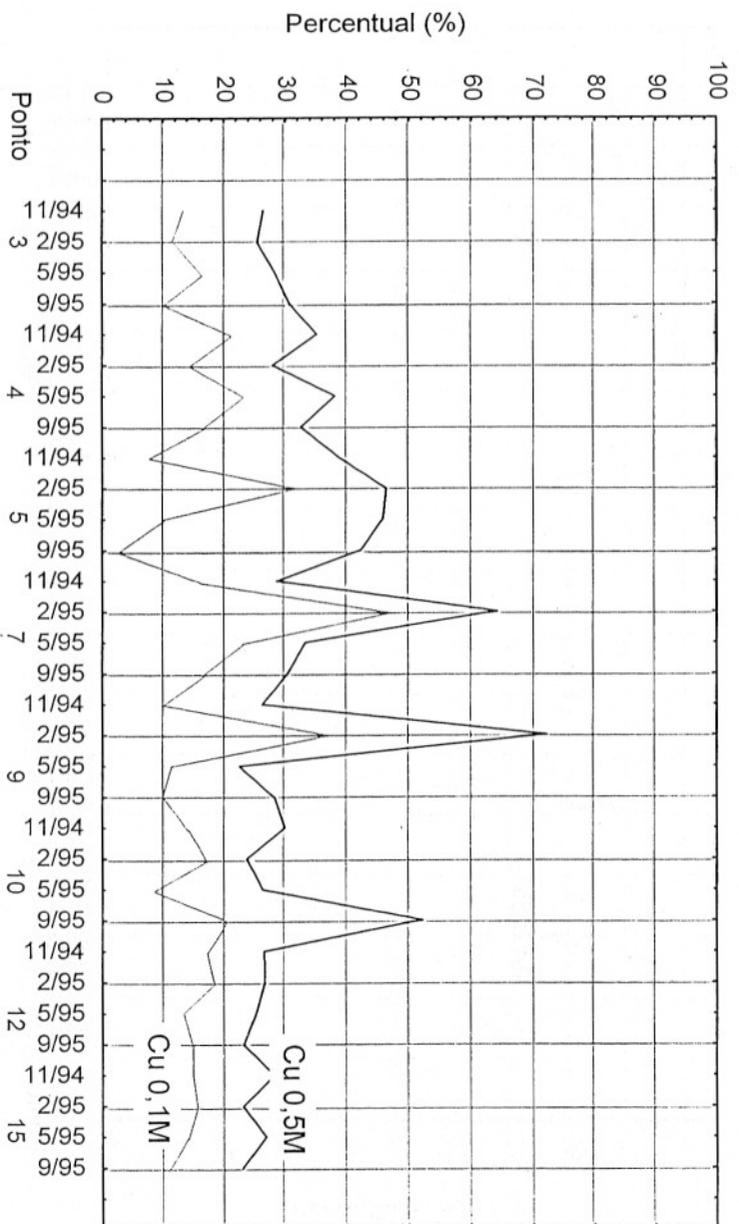


Figura 2 c - Extrações parciais HCl 0,5 M e HCl 0,1M aplicadas aos sedimentos fluviais - Cu.

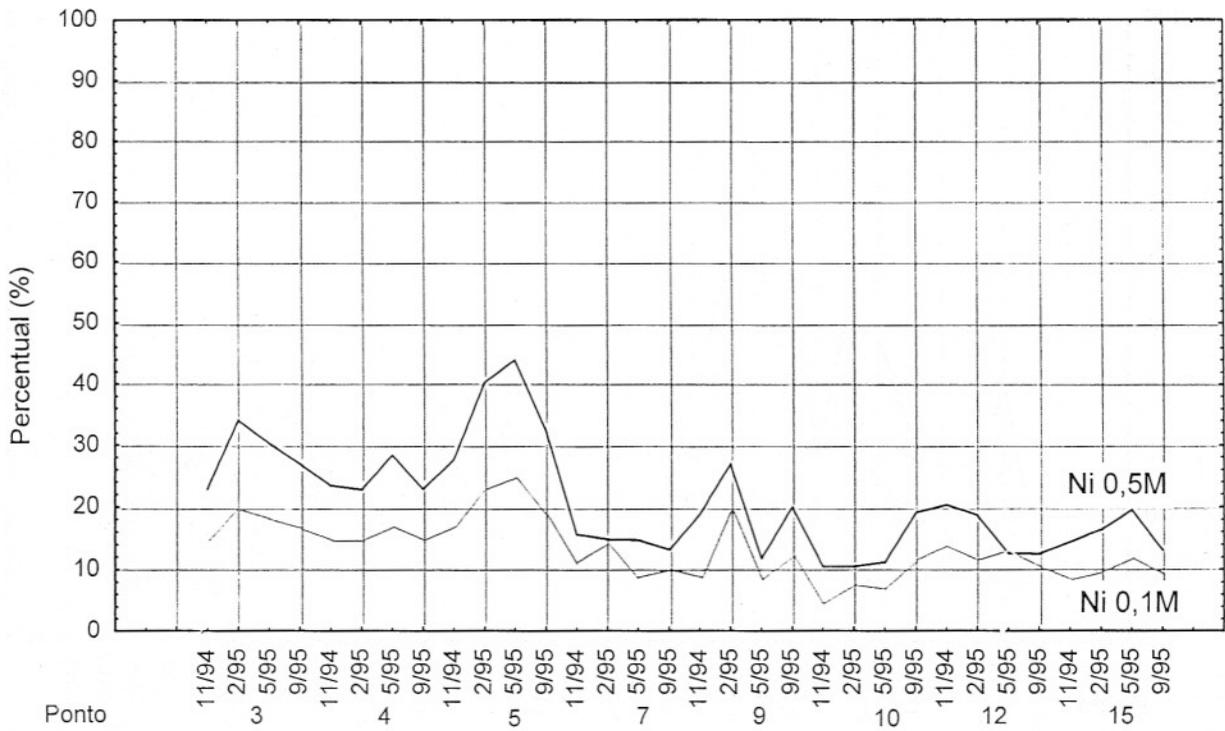


Figura 2 d - Extrações parciais HCl 0,5 M e HCl 0,1 M aplicadas aos sedimentos fluviais - Ni

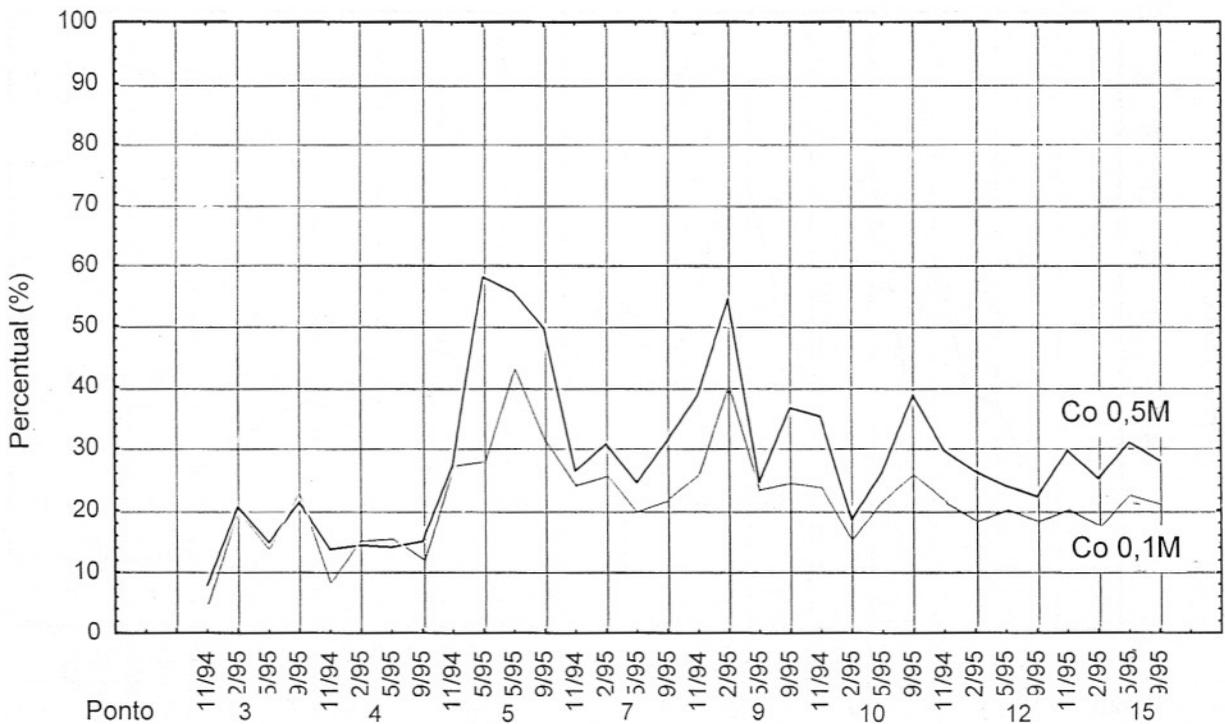


Figura 2 e - Extrações parciais HCl 0,5M e HCl 0,1M aplicadas aos sedimentos fluviais - Co.

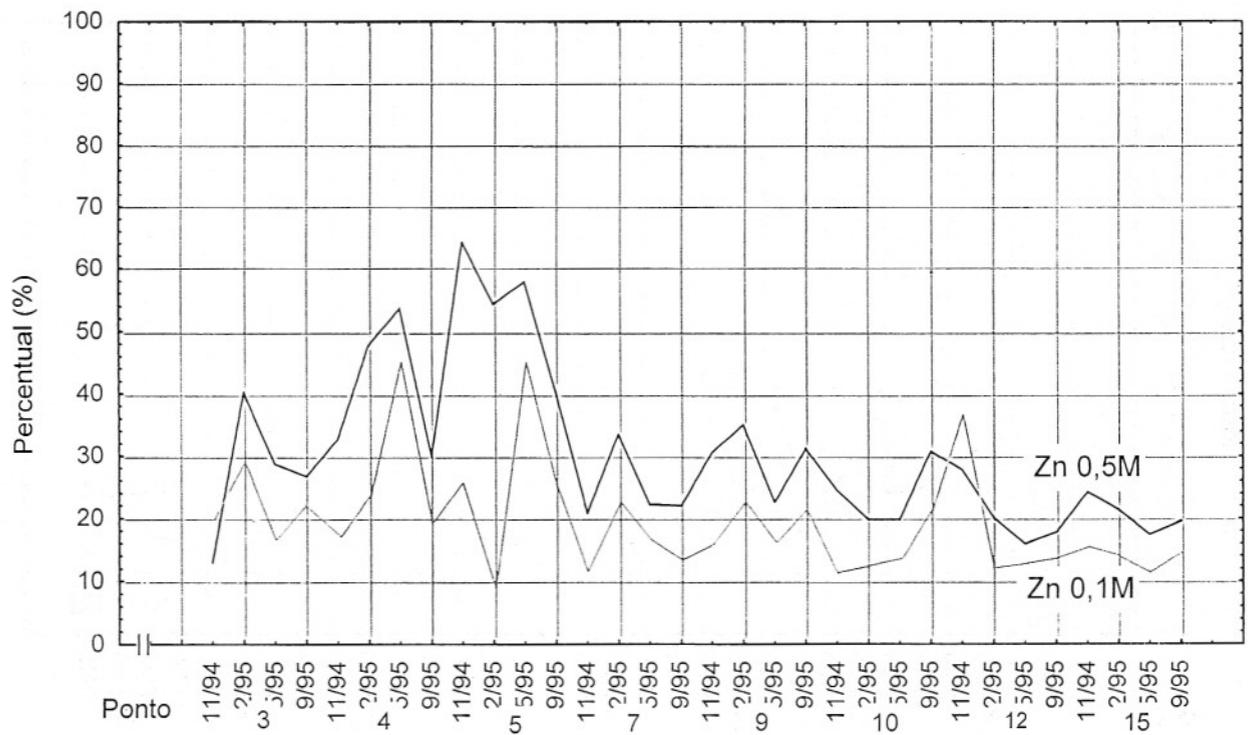


Figura 2 f - Extrações parciais HCl 0,5M e HCl 0,1M aplicadas aos sedimentos fluviais - Zn.

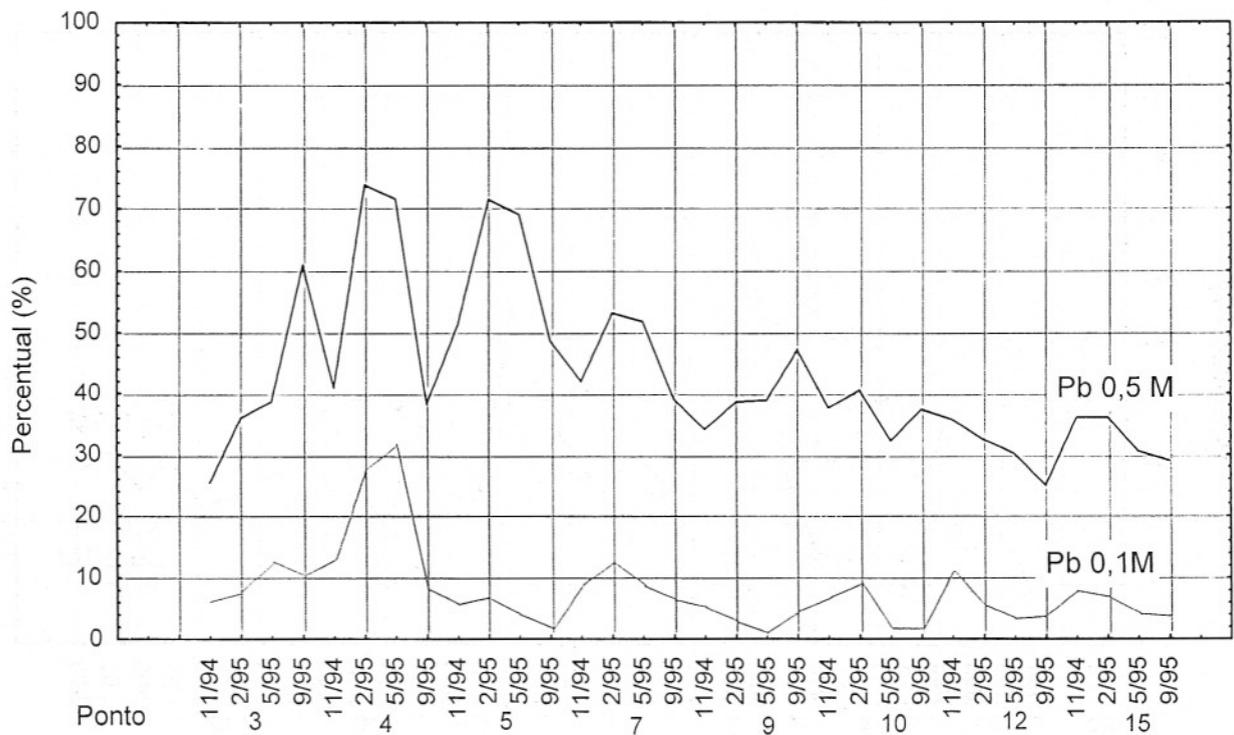


Figura 2 g - Extrações parciais HCl 0,5M e HCl 0,1M aplicadas aos sedimentos fluviais - Pb

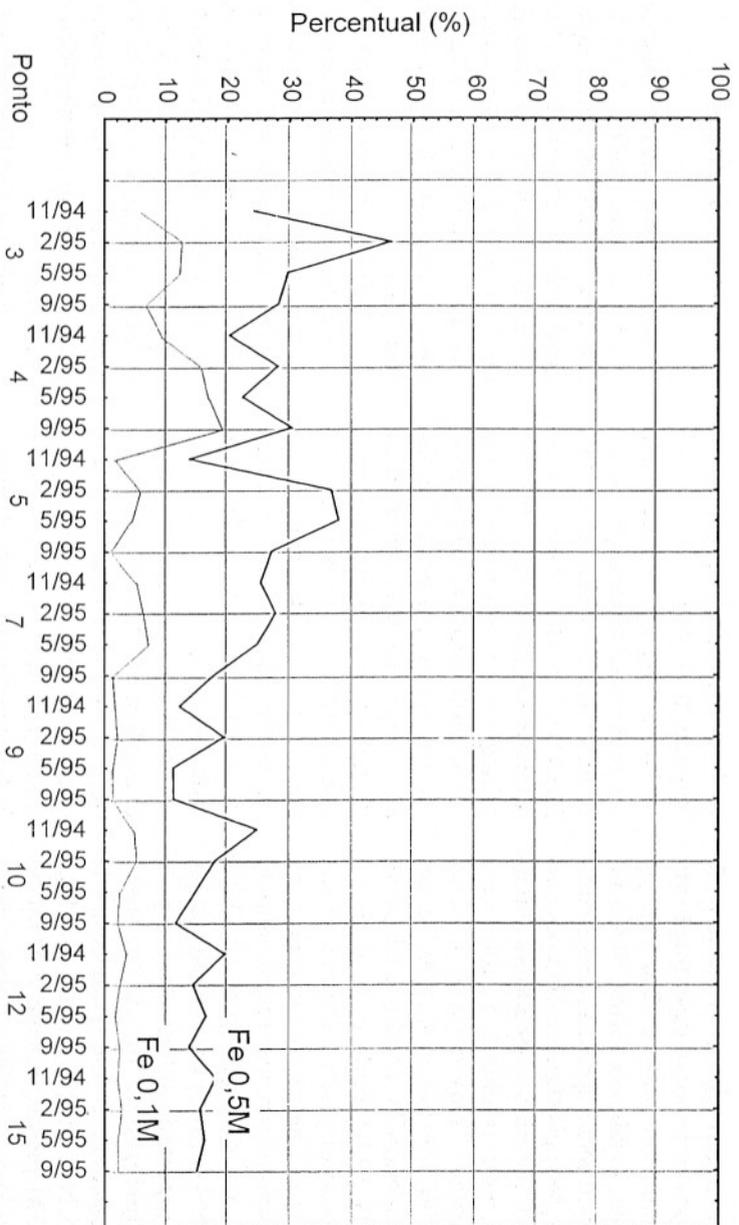


Figura 2h - Extracções parciais HCl 0,5M e HCl 0,1M aplicadas aos sedimentos fluviais - Fe.

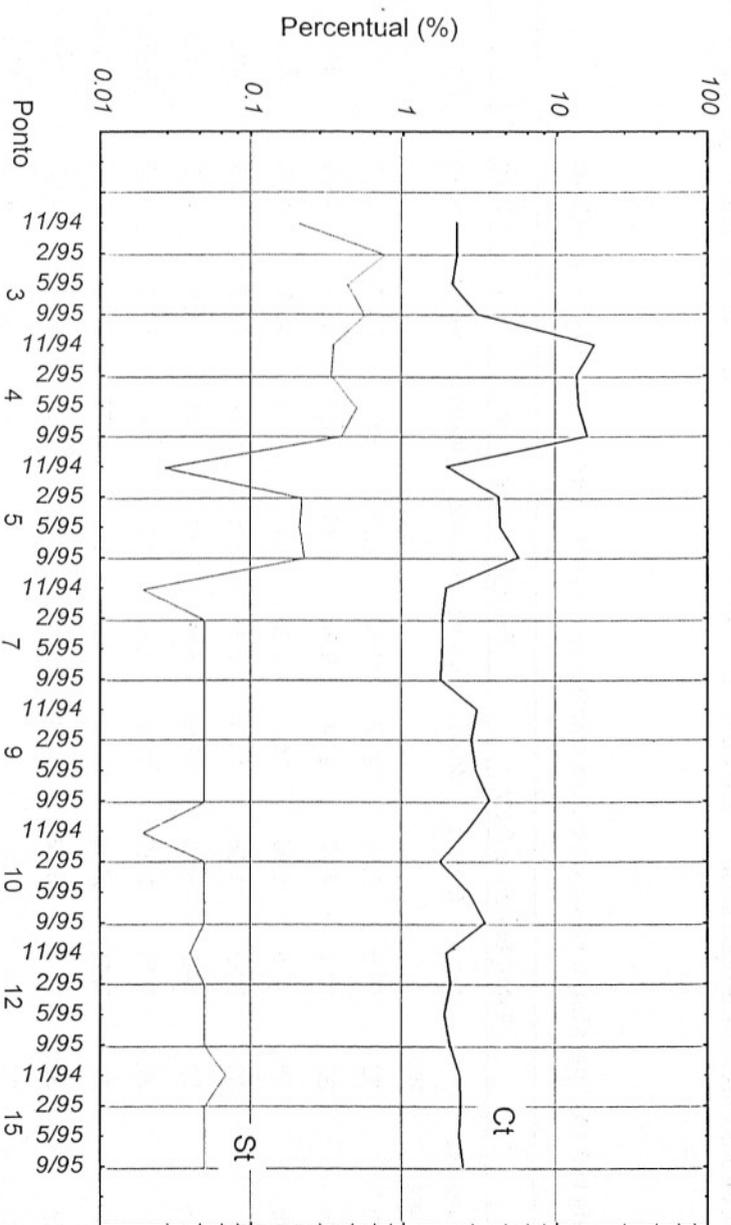


Figura 2i - Teores C_{total} e S_{total} determinados nos sedimentos fluviais.

principalmente nos pontos 4 e 5, cujos percentuais de extração variaram entre 8,0% e 42% (Fig. 2g). Estes locais, conforme citado anteriormente, apresentam contaminação mais significativa por carvão. Tem sido reportado encontrar-se, o Pb, associado a sulfetos em carvões (Davidson & Clarke, 1996; Teixeira *et al.*, 1992) e, dependendo das condições do meio (pH e Eh), pode estar mais ou menos disponível para os cursos d'água. Entretanto, não se descarta a hipótese da superestimação do Pb na extração parcial (HCl 0,5M), o que pode ser explicado, já reportado anteriormente, pela interferência do Al na linha espectral escolhida para leitura de Pb. Na extração parcial com HCl 0,5M, provavelmente, o Al foi extraído em quantidade mais significativa, acarretando maior interferência. Além disso, a superestimação pode ser, ainda, atribuída ao fato dos elementos associados a sulfetos não serem seletivamente extraídos, mas progressivamente, podendo acarretar concentrações mais elevadas do que seria

realmente (Teixeira *et al.*, 1994; Rapin *et al.*, 1986).

De forma geral, o Fe apresentou percentual de extração pouco significativa com HCl 0,1 M (Fig. 2h). Os valores foram mais elevados na extração com HCl 0,5M e, principalmente, no ponto 3, e, em menor intensidade, no ponto 4. Nestes pontos, a contribuição antropogênica nos sedimentos é destacada pelos teores de C_T e S_T , que apresentaram teores mais elevados em relação aos demais pontos, evidenciando, nitidamente, a presença de carvão e sulfetos nos sedimentos.

O Mn apresentou percentual de extração mais elevado que os demais elementos. Este elemento encontra-se nos sedimentos ligado à forma trocável e associado às fases geoquímicas carbonatos e óxidos/hidróxidos, podendo ser facilmente liberado para o meio aquoso. A mobilidade potencial elevada do Mn (Mn^{+2}) em relação aos demais elementos estudados tem sido reportada em diversos trabalhos (Kerstner & Förstner, 1995; Teixeira *et al.*, 1997)

Análise Estatística

Análise estatística foi aplicada às variáveis estudadas com a finalidade de facilitar a interpretação dos dados obtidos. Desta forma, utilizou-se Software Statistic for Windows 4.3™, aplicando a técnica de análise fatorial através do método dos Componentes Principais.

A Tabela 3 mostra os valores de média, mínimo e máximo de extrações totais e parciais obtidos através da análise descritiva básica aplicada às variáveis estudadas (Co, Cu, Pb, Ni, Mn, Cr, Fe, Zn, C_T e S_T). Verifica-se, conforme já discutido, valores mais elevados quando aplicada a extração parcial HCl 0,5 M para os elementos estudados.

Usando Análise Fatorial, pelo método de Análise dos Componentes Principais, um novo conjunto de variáveis sintéticas (fatores comuns) foi obtido para as extrações parciais, baseado nas interrelações dos dados originais. Este conjunto resultou em quatro fatores associados às raízes características > 1,0

Tabela 3 - Média, Mínimo e Máximo das variáveis no rio Jacuí e nos Arroios dos Ratos e Conde.

Variáveis ($\mu\text{g/g}$)	N° de casos	Extração Parcial 0,5M			Extração Parcial 0,1M			Extração Total		
		Média	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo
Co	32	10,5	1,51	29,7	7,56	1,28	18,7	33,7	10,5	63,7
Cu	32	13,9	4,27	27,4	6,94	0,84	12,7	45,6	15,0	106
Pb	32	12,5	8,55	24,9	2,26	0,6	8,33	29,8	16,9	42,6
Ni	32	5,12	1,56	13,0	3,06	1,09	5,37	24,9	10,5	40,2
Mn	32	540	45,0	1229	511	33,1	1230	581	45,2	1231
Cr	32	3,70	0,39	10,3	0,74	0,15	1,45	51,6	25,2	86,70
Fe	32	7761	2749	14780	1689	292	4076	44014	9027	157000
Zn	32	29,5	9,72	81,0	19,0	7,18	61,9	97,3	41,2	149
C_T	32	--	--	--	--	--	--	4,17	1,73	17,7
S_T	32	--	--	--	--	--	--	0,16	0,20	0,75

(Tabela 4), que sintetizaram 84% da variância total para os três eixos principais.

A Rotação Varimax foi aplicada com o objetivo de obter-se uma matriz de cargas fatoriais mais facilmente interpretável. As variáveis de maior peso em cada fator caracterizaram a mobilidade, evidenciando a contribuição antropogênica na região do Baixo Jacuí.

Fator 1 representa a parte mais importante das variáveis analisadas, explicando 32,65% da variância total em relação aos dados brutos. Este fator, interpretado como altamente ponderado, com pesos > 0,864, é representado pelas variáveis Cu₁, Cu₅, Mn₁, Mn₅, Cr₁ e Cr₅, e foi mais significativo nos pontos 9 e 10 do rio Jacuí. Estas variáveis de maior peso são caracterizadas pelos elementos extraídos com HCl 0,1 M e HCl 0,5 M, não havendo, portanto, separação das variáveis quanto ao grau de mobilidade.

A Figura 3 mostra a variação espacial do Fator 1 no rio Jacuí, com valores mais elevados na estação 10, cujo escore fatorial foi mais significativo (2,0) em setembro/95. Dessa forma, os pontos que apresentaram pesos mais significativos no Fator 1 são caracterizados pela mobilidade de Cu, Cr e Mn, evidenciando que estes elementos encontram-se acumulados nos sedimentos do rio Jacuí, em resposta à existência das fontes locais (siderurgia e termelétrica). Estes dados, relacionados aos índices de enriquecimento (FE e IG), sugerem a existência de acumulação dos poluentes nos sedimentos.

O Fator 2 explicou 23,7% da variância total dos dados brutos e é representado pelos elementos Co₁, Co₅, Zn₁, Zn₅, Ni₅, Ni₁ e Pb₅, que caracterizaram os pontos 4 e 5 da sub-bacia do arroio do Conde, retratando a mobilidade dessas variáveis (Tabela 4). Da mesma forma que no Fator 1, os elemen-

Tabela 4 - Cargas fatoriais rotadas das variáveis determinadas nas extrações parciais.

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
Co ₅	0,420	0,703	0,336	0,346
Cu ₅	0,913	0,145	0,099	0,231
Pb ₅	-0,435	0,741	-0,243	0,149
Ni ₅	-0,032	0,925	0,191	0,091
Mn ₅	0,867	0,095	0,231	0,355
Cr ₅	0,942	0,024	0,210	0,051
Fe ₅	0,095	0,752	0,776	-0,430
Zn ₅	0,017	0,929	-0,137	0,087
Mn ₁	0,886	0,029	0,209	0,330
Fe ₁	-0,207	-0,212	0,062	-0,870
Cu ₁	0,866	-0,185	0,002	0,170
Co ₁	0,442	0,578	0,334	0,444
Ni ₁	0,038	0,608	0,212	-0,284
Cr ₁	0,864	0,062	0,273	-0,130
Pb ₁	-0,398	-0,053	-0,761	-0,290
Zn ₁	0,061	0,808	-0,259	-0,018
C _{total}	-0,258	0,127	-0,848	-0,138
S _{total}	-0,524	0,129	-0,172	-0,748
Variância total (%)	32,65	23,70	14,52	13,22

Elemento índice 1 : lixiviação com HCl 0,1M

Elemento índice 5 : lixiviação com HCl 0,5M

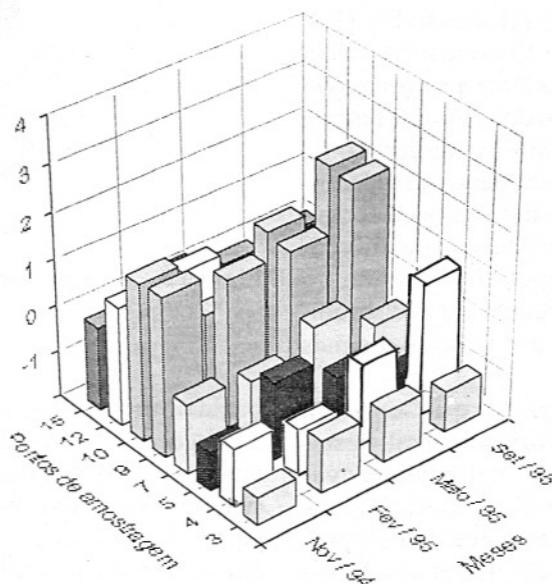


Figura 3 - Variação espacial e temporal do Fator 1.

tos-traço, extraídos com HCl-0,1M e HCl-0,5M, foram caracterizados no mesmo fator, exceto o Pb, que ficou representado, nesse fator, somente com HCl-0,5M. A distribuição do Pb em dois fatores pode ser explicada pela diferença mais significativa de percentual de extração (Fig. 2g) entre os extratores (HCl 0,1M e HCl 0,5M). Conforme já reportado anteriormente, a concentração de Pb, obtida no extrato com HCl 0,5M, parece encontrar-se superestimada. A Figura 4 mostra o comportamento espacial do Fator 2, com escores fatoriais mais elevados para os pontos 4 e, principalmente, 5, atingindo 1,20 e 3,35, em maio/95, respectivamente.

O Fator 3 explicou 14,52% da variância total, sendo representado pelas variáveis Fe_5 (sinal contrário), Pb_1 e C_1 . Multiplicando por -1 os escores fatoriais do Fator 3, o ponto 4 apresenta valores de carga fatorial elevado, atingindo 3,3, em Maio/95 (Fig. 5). Este fator é, também, caracterizado pelo teor elevado de C, com peso de -0,848, indicando de forma clara, a presença de carvão nos sedimentos deste local. Fe encontra-se relacionado de forma inversa ao C, retratando a sua associação às frações minerais (óxidos/hidróxidos, sulfetos, etc). O Fe, assim como o Pb, mencionado anteriormente, distribuiu-se em dois fatores (Fator 3 e Fator 4), diferenciando-se da maioria dos elementos estudados. Este comportamento pode ser explicado pela liberação de diferentes fases contendo Fe, além do sulfeto, resultando numa distribuição distinta em relação aos demais elementos.

No Fator 4, que explica 13,22% da variância total, destacaram-se com maior peso as variáveis Fe_1 e S_1 (Tabela 4), ambos com valores negativos, apresentando coeficientes de 0,870 e 0,748, respectivamente. Na Figura 6, é possível verificar, na sub-

bacia do arroio do Conde (ponto 3), escores fatoriais mais elevados, com variação entre 1,7 a 3,23 (valor máximo em Fevereiro/95) para o ponto 3, localizado na bacia do arroio do Conde. Estas duas variáveis, que caracterizaram o fator 4, evidenciam, niti-

damente, a influência da pirita neste local.

De forma geral, os dados revelam uma certa tendência à variação temporal em função das variáveis estudadas. Na sub-bacia do arroio de Conde, a variação foi mais significativa em Fevereiro/95

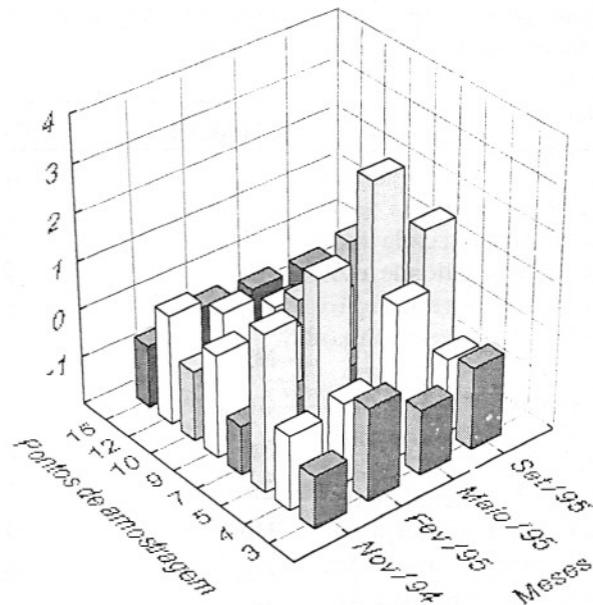


Figura 4 - Variação espacial e temporal do Fator 2.

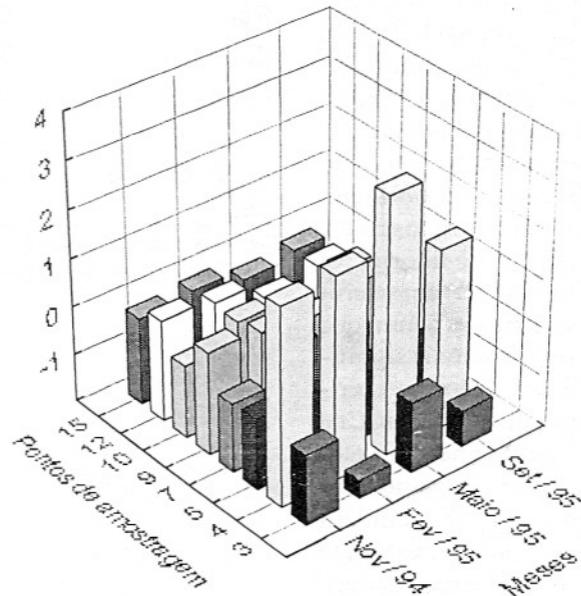


Figura 5 - Variação espacial e temporal do Fator 3 multiplicado por -1.

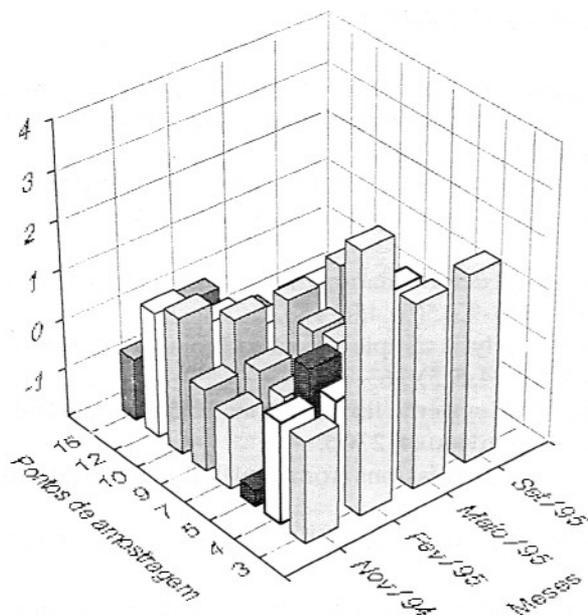


Figura 6 - Variação espacial e temporal do Fator 4.

e Maio/95, com tendência predominante de estiagem. No rio Jacuí, a concentração dos poluentes foi mais elevada em período de pluviometria mais intensa (Setembro/98), quando, provavelmente, ocorreu aumento do aporte dos materiais particulados, oriundos das fontes antropogênicas. Entretanto, isto só pode ser melhor avaliado através de um estudo mais detalhado que tenha como objetivo identificar possíveis diferenças sazonais em função dos períodos de estiagem e cheia.

CONCLUSÕES

Resultados da extração total, comparados ao valor de referência, mostraram maior concentração de elementos metálicos em algumas amostras de sedimentos, especialmente em locais mais próximos às fontes de poluição. Concentração total mais elevada foi verificada no arroio do Conde para C_1 , S_1 , Fe, Ni, Co, Zn, Mn e no rio Jacuí para Cu, Cr.

Dados de Fator de Enriquecimento e de Índice de Geoacumulação,

juntamente com aqueles da extração total, permitiram verificar tendência de acumulação de determinados elementos-traço nos sedimentos do arroio do Conde e do rio Jacuí, cuja carga de poluentes encontra-se potencialmente disponível para a coluna d'água.

Entretanto, a concentração total de metais pode ser mascarada pelas fontes naturais, não permitindo desta forma avaliar as amostras de sedimento poluído e não poluído.

As extrações parciais aplicadas às amostras permitiram avaliar a fração disponível dos metais estudados, indicando a presença de metais nos sedimentos em locais mais próximos às fontes antropogênicas na bacia do rio Jacuí e na sub-bacia do arroio do Conde. O percentual de extração foi mais significativo na extração parcial com HCl 0,5M, para a maioria dos elementos estudados, exceto o Mn. Maior e menor mobilidade foram verificadas para Mn e Cr, respectivamente.

Extração parcial através da análise fatorial separou as amostras de sedimentos em relação à

mobilidade e à fração potencialmente disponível de elementos metálicos, evidenciando a existência de contribuição antropogênica.

Da análise fatorial aplicada aos dados, resultaram 4 fatores, cujas variáveis mais significativas estão relacionadas à mobilidade dos elementos. O Fator 1 foi caracterizado pelas variáveis Cu_1 , Cu_5 , Mn_1 , Mn_5 , Cr_1 e Cr_5 , concentrando os elementos provenientes das extrações com HCl 0,1M e com HCl 0,5M, não diferenciando, portanto, o grau de mobilidade. Os pontos que apresentaram pesos significativos no Fator 1 foram caracterizados pela mobilidade dos elementos Cu, Cr e Mn, evidenciando a influência local da siderurgia e da termelétrica na contaminação dos sedimentos do rio Jacuí.

Os Fatores 2, 3 e 4, representados pelas variáveis Co_1 , Co_5 , Zn_1 , Zn_5 , Fe_5 , Ni_5 , Ni_1 e Pb_5 (Fator 2); Fe_1 , C_1 e S_1 (Fator 3) e Fe_1 e S_1 (Fator 4), caracterizaram os pontos da sub-bacia do arroio do Conde (estações 3, 4 e, principalmente, a estação 5), indicando a influência de contaminação por carvão, cujos elementos, pelo fato de estarem associados a sulfetos, são mobilizados em meio aquoso.

O percentual de extração dos elementos estudados não apresentou diferenças significativas, a análise estatística não retratou a separação das variáveis quanto ao grau de extração para a maioria dos elementos estudados. Pb e Fe apresentaram maiores diferenças de percentuais de extração entre HCl 0,1M e HCl 0,5M, e foram separados em dois fatores.

AGRADECIMENTOS

Ao PADCT/GTM e à FAPERGS pelo suporte financeiro para o desenvolvimento do trabalho. Ao Laboratorista Cledion Moura pela realização das amostragens de sedimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREAZZA, A.M.P. (1997) Contribuição à gestão ambiental da bacia hidrográfica do arroio do Conde/RS, com ênfase na qualidade das águas superficiais. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós Graduação em Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 184p.
- ARGESE, E.; RAMIERI, E.; BETTIOL, C.; PAVONI, B.; CHIOZZOTTO, E.; SFRISO, A. (1997) Pollutant exchange at the water/sediment interface in the Venice Canals. *Wat. Air Soil Pollut.*, **99**:255-263.
- ASTM (1995) 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 (1995) Standard test methods for sulfur in the analysis sample of coal and coke, using high temperature tube furnace combustion methods. ASTM-D 4239-94, **5(5)**:363-375.
- BAISCH, P. (1994) Les oligo-elements metalliques du système fluvio-lagunaire dos Patos (Brésil)-Flux et devenir. Tese de Doutorado. L'Université de Bordeaux I, 230p.
- CLARKE, L.B. & SLOSS, L.L. (1992) Trace elements-emissions from coal combustion and gasification. IEA Coal Research, IEACR/49, 111p.
- DAVIDSON, R.M. & CLARKE, L.B. (1996) Trace elements in coal, Perspectives, IEA Coal Research, IEA/PER21, 60p.
- FINKELMAN, R.B. (1995) Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements in coal. In: D.J. Swaine & F. Goodarzi (Eds.) Environmental aspects of trace elements in coal. ISBN 0-7923-36666-6; p.24-50.
- FIZSMAN, M., PFEIFER, 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, R.J. *Environ. Tech., Let.*, **5**:567-575.
- FÖRSTNER, U. (1989) Contaminated sediments: lecture notes in earth sciences. Somdev Bhattacharji (Ed.), 157p.
- FÖRSTNER, U. & SALOMONS, W. (1980) Trace metal analysis on polluted sediments, part I: assessment of sources and intensities. *Envir. Technol. Let.*, **1**:494-505.
- FÖRSTNER, U. & SHOER, J. (1984) Some typical examples of the importance of the role of sediments in the propagation and accumulation of pollutants. IAEA. TECDOQ-302. Sediments and pollution in waterways ways. International Atomic Energy Agency, Vienne, 137-158.
- IBGE - Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (1986) Projeto RADAMBRASIL . Levantamento de Recursos Naturais. RJ . Vol.33.
- KERSTNER, M. & FÖRSTNER, U. (1995) Speciation of trace metals in sediments and combustion waste. In: A.M. Ure & C.M. Davidson (Eds.) Chemical speciation in the environment, 94-71807:234-275.
- LAYBAUER, L. (1995) Análise das transferências de metais pesados em águas e sedimentos fluviais na região das minas do Camaquã, RS. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 164p.
- PIRES, M. & TEIXEIRA, E.C. (1992) Geochemical distribution of trace elements in Leão coal, Brazil. *FUEL*, **71**:1093-1096.
- PIRES, M.; FIEDLER, H.; TEIXEIRA, E.C. (1997) Geochemical distribution of trace elements in coal: modelling and environmental aspects. *FUEL*, **76(14/15)**:1425-1437.
- RAPIN, F.A.; TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; CARNIGAN, R. (1986) Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Envir. Sci. Technol.*, **20**:836-840.
- TEIXEIRA, E.C.; SAMAMA, J.C.; BRUN, A. (1992) Study of the concentration of trace elements in fly ash resulting from coal combustion. *Environ. Tech.*, **13(10)**:995-1000.
- TEIXEIRA, E.C.; PESTANA, M.H.D.; SÁNCHEZ, J.C.D.; FERNANDES, I. (1994) Geochemical distribution of metallic elements in the mineral matter of brazilian coals. *Environ. Tech.*, **15**:989-996.
- TEIXEIRA, E.C.; SÁNCHEZ, J.C.D.; FERNANDES, I.; FORMOSO, M.; PEGORINI, J.; PESTANA, M.H.D. (1997) A preliminar study of metals in sediments from areas influenced by coal processing and steel industry activities Baixo Jacuí Region, RS-Brazil. *Environ. Tech.*, **18**:581-592.
- VECCHIO, G.R.; HAASE, J.; PANKOWSKI, A.; TEIXEIRA, E.C.; SANCHEZ, J.C.D.; MIGLIAVACCA, D. (1996) Estudo de um índice de qualidade da água na região do Baixo Jacuí-RS, In: Anais do 3º Simpósio Italo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 3, Gramado. ANDIS/ABES, Anais seção vi-**30**:01-13.

WALKLEY-BLACK, C.A. (1965) Methods for soil analysis. In: L.E. Allison (Ed.) Organic Carbon. American Society of Agronomy, (Agronomy, n.9). Madison, 2:1372-1378.