



DETERMINAÇÃO CONDUTIMÉTRICA DE SULFETOS VOLATILIZADOS POR ATAQUE ÁCIDO (AVS) E EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS (SEM) EM SEDIMENTOS DE FUNDO AO LONGO DO RIO TIETÊ (SP)

J. Mortatti*; J.A. Bonassi**; R.A. Lopes***; M.B. Nolasco****

Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Av. Centenário, 303,
CEP: 13400, Piracicaba, São Paulo, Brasil
E-mail: *jmortatt@cena.usp.br; **bonassi@cena.usp.br, ***ralopes@cena.usp.br; ****mnolasco@cera.usp.br

Recebido em 03/2008, aceito para publicação em 10/08

ABSTRACT

Procedures for the determination of acid-volatile sulfide (AVS) by conductimetry, coupled with the determination of simultaneously extracted metals (SEM= Ni + Cu + Zn + Cd + Pb) in the bottom sediments along the Tietê River (SP) were described. The H₂S evolved from the wet sediment/HCl acid reaction was carried out by purified nitrogen and trapped into AgNO₃ aqueous solution, where the electrical conductivities were measured before and after the reaction. The analytical curve established between the sulfide standards (Na₂S) and electrical conductivity (Δ cond) was linear and allowed the determination of AVS levels from the Tietê River bottom sediments. The SEM concentrations were determined by ICP-AES. Possible risks of metal toxicity were mainly recorded in a site near Barra Bonita reservoir (for Zn, Ni and Pb), as indicated by SEM/AVS ratios, in which AVS levels below the necessary to trap metals as insoluble sulfides were observed.

RESUMO

No presente trabalho foi desenvolvido um sistema analítico para determinação condutimétrica de sulfetos volatilizados por ataque ácido (AVS) e extração simultânea dos metais pesados (SEM), Ni, Cu, Zn, Cd e Pb, em sedimentos de fundo ao longo do Rio Tietê (SP). O H₂S, liberado durante o ataque ácido, foi conduzido pelo gás de arraste N₂, reagindo em seguida com uma solução aquosa de AgNO₃, cuja condutividade elétrica foi medida antes e depois da reação. A curva analítica estabelecida entre os padrões de sulfeto (Na₂S) e a condutividade elétrica (Δ cond) mostrou ser linear e a equação estabelecida foi usada para o cálculo do AVS nos sedimentos amostrados, enquanto que as concentrações dos metais extraídos foram determinadas por ICP-AES. De uma forma geral, a razão SEM/AVS, obtida para os sedimentos ao longo do Rio Tietê, evidenciou influências antrópicas com risco de toxicidade de metais pesados, principalmente junto ao reservatório da Barra Bonita, com predomínio de Zn, Ni e Pb, onde foi observado um nível de AVS insuficiente para reter os metais na forma de sulfetos.

INTRODUÇÃO

Estudos sobre a toxicidade de metais pesados em sedimentos aquáticos tem sido objeto de pesquisa nos últimos anos, principalmente os que envolvem a questão de disponibilidade desses metais na fase sortiva sedimento-água em ambientes anóxicos. A base dessas pesquisas está inserida no fato que a matéria orgânica ligada aos sedimentos, normalmente é oxidada por bactérias que usam sulfato como receptores de elétrons. Essa redução bacteriana do sulfato produz sulfeto de hidrogênio (H_2S) e outros componentes de S reduzidos. De acordo com Di Toro *et al.* (1992) e Allen *et al.* (1993), nessas condições, os óxidos de ferro são reduzidos às formas iônicas ferrosas, que por sua vez reagem com H_2S , formando uma grande variedade de minerais de sulfetos de ferro, incluindo a forma amorfa (FeS) e a pirita (FeS_2). Essa forma amorfa é a mais comum nos sedimentos aquáticos de fundo, principalmente na zona anóxica, podendo controlar as fases de ligações de metais divalentes na fase sortiva sedimento-água.

A dissociação de FeS, na fase aquosa facilita a aproximação de metais divalentes que, em concentrações elevadas, reagem com o sulfeto formando sulfetos mais insolúveis que os de ferro e manganês ($\log K_s = -22,39$ e $-19,15$, respectivamente), principalmente nos casos do NiS ($-27,98$), ZnS ($-28,39$), CdS ($-32,85$), PbS ($-33,42$), CuS ($-40,94$) e HgS ($-57,25$). Essas ligações controlam as concentrações de metais e a disponibilidade dos mesmos na fase sortiva dos sedimentos aquáticos de fundo.

A avaliação da toxicidade dos metais Ni, Cu, Zn, Cd e Pb em sedimentos aquáticos de fundo e conseqüentemente do potencial de disponibilidade desses metais nesses

ambientes anaeróbicos, é realizada pela comparação dos sulfetos volatilizados após ataque ácido a frio (AVS), com a quantidade de metais pesados extraídos simultaneamente dos sedimentos (SEM), correspondendo à soma das concentrações desses metais. Dessa forma, a razão [SEM] / [AVS] pode indicar um potencial de disponibilidade desses metais em ambientes aquáticos, onde as razões menores que 1 indicam o excesso de sulfeto para a complexação dos metais, ao passo que as razões superiores a 1 indicam níveis de SEM excedendo o potencial de retenção na forma de AVS.

O objetivo do presente estudo foi o de estabelecer um protocolo analítico para determinação de AVS em sedimentos de fundo fluvial e, conseqüente, extração ácida de Ni, Cu, Zn, Cd e Pb, como principais metais potencialmente tóxicos nesses sedimentos, por meio de condutimetria. Os principais parâmetros envolvidos com as reações de extração e complexação foram discutidos em detalhe, envolvendo principalmente a comparação das curvas analíticas com o método gravimétrico clássico. Amostras de sedimentos de fundo ao longo do Rio Tietê foram analisadas de acordo com o protocolo estabelecido.

MATERIAL E MÉTODOS

As determinações de AVS e extração simultânea dos principais metais dos sedimentos de fundo ao longo do Rio Tietê foram realizadas de acordo com os descritos por Di Toro *et al.* (1992) e Allen *et al.* (1993). Após ataque ácido a frio, o H_2S liberado, arrastado por N_2 livre de oxigênio, é reagido com solução aquosa de $AgNO_3$, produzindo Ag_2S e HNO_3 . De acordo com tal reação, o AVS pode ser determinado a partir do Ag_2S por gravimetria (método clássico) ou por condutimetria, método aqui proposto.

Nesse caso, a variação da condutividade elétrica entre as soluções aquosa inicial e final é determinada e os teores de AVS calculados a partir de uma curva analítica envolvendo padrões de sulfeto (Na_2S) e esses valores de condutividade elétrica. Os principais metais pesados extraídos dos sedimentos de fundo fluvial, devido ao ataque ácido a frio com HCl 2 M, foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).

Construção do Sistema Analítico

Para as determinações de AVS e extrações simultâneas dos principais metais em sedimentos de fundo fluvial foi construído um sistema analítico em vidro borossilicato, que pode ser observado na Figura 1.

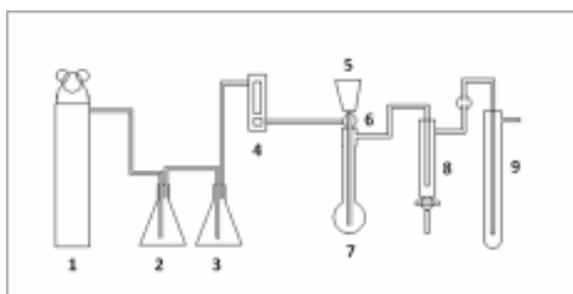


Figura 1: Sistema analítico para a determinação de AVS e extração simultânea de metais pesados em sedimentos de fundo fluvial: 1- cilindro de N_2 (gás de arraste); 2- retenção de O_2 do gás de arraste; 3- lavagem do gás de arraste; 4- fluxímetro; 5- reservatório de ácido (HCl); 6- torneira de 3 vias; 7- balão de volatilização/extração (amostra); 8- retenção de excesso de Cl^- ; 9- balão de complexação (AgNO_3). Modificado a partir de Di Toro *et al.* (1992) e Allen *et al.* (1993).

O sistema analítico de reação/extração utilizado é composto de três partes principais, a primeira relacionada ao gás de arraste N_2 , a eliminação dos traços de O_2 e controle de fluxo. A segunda parte do sistema analítico está associada à extração dos metais dos sedimentos na fase solúvel em HCl 2 M e a terceira parte ligada a conseqüente

liberação de H_2S dos sedimentos e transporte do mesmo, via N_2 , para a reação final de complexação com a solução aquosa de AgNO_3 .

Reagentes Utilizados

Para a operação do sistema analítico apresentado na Figura 1, alguns reagentes químicos principais foram preparados como se segue:

Solução ácida de cloreto vanadoso: utilizada para retenção de traços de O_2 no gás de arraste N_2 a partir do cilindro de expansão. Dissolução de 2,5 g de metavanadato de amônio em 25 mL de HCl concentrado à quente, completando para um volume final de 250 mL com água deionizada. O caráter redutor é mantido com adição de cerca de 10 g de zinco metálico amalgamado (recipiente 2 do sistema de reação/extração).

Solução 0,05 M de ftalato ácido de potássio (solução padrão pH 4,0): utilizada para a retenção do excesso de Cl^- . Dissolução de 2,55 g de ftalato ácido de potássio para um volume final de 250 mL de água deionizada (recipiente 8 do sistema de reação/extração).

Solução estoque 0,05 M de AgNO_3 : utilizada na reação de complexação do S e formação de Ag_2S . Dissolução de 8,49 g de AgNO_3 para um volume final de 1.000 mL de água deionizada. As soluções de trabalho de AgNO_3 são compostas de 50 mL da solução estoque por determinação de AVS (balão 9 do sistema de reação/extração).

Solução padrão de condutividade elétrica 1,412 mS/cm: utilizado na calibração do condutivímetro.

Padrões de sulfeto: 10, 20, 30, 50, 80, 100 e 150 μmoles de S^{2-} , preparados a partir de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Solução de HCl 2 M. Solução de trabalho composta por 25 mL de HCl 2 M para a extração de AVS e dos metais.

Amostras de Sedimentos de Fundo Fluvial

As amostras de sedimento de fundo foram coletadas ao longo do Rio Tietê, desde a nascente até o reservatório da Barra Bonita (SP) (Figura 2), com a utilização de um amostrador tipo draga. As mesmas foram armazenadas em recipientes plásticos, ainda com o excesso de água, cobertas com plástico fino para evitar o contato com o ar, sendo posteriormente refrigeradas a 4 °C.

Protocolo Analítico

Para o estabelecimento da curva analítica entre os padrões de sulfeto a serem volatilizados pelo ataque ácido (AVS) e os valores de Δ cond. (condutividade elétrica final – condutividade elétrica inicial) cada padrão de sulfeto (10, 20, 30, 50, 80, 100 e 150 μ moles) foi

determinado em triplicata, como se segue:

- Antes do início da operação do sistema analítico, os recipientes 2, 3 e 8, foram preenchidos com as soluções de retenção de O₂ do gás de arraste (solução ácida de cloreto vanadoso), lavagem (água deionizada) e retenção de excesso de Cl⁻ (solução de ftalato ácido de potássio), respectivamente.

- Após a adição de cada padrão de sulfeto no balão de volatilização/extração (7), foi colocado 25 mL de HCl 2 M no reservatório de ácido (5), e em seguida adicionado no balão de complexação (9), 50 mL de AgNO₃ 0,05 M, sendo medida a condutividade inicial dessa solução, antes do acoplamento no sistema;

- Todo o sistema analítico foi purgado com o gás de arraste N₂ com um fluxo de 200 cm³/min., durante 15 minutos, conectando-se a saída do balão de complexação (9) ao reservatório de ácido (5), com o objetivo da desoxigenação da solução de HCl.

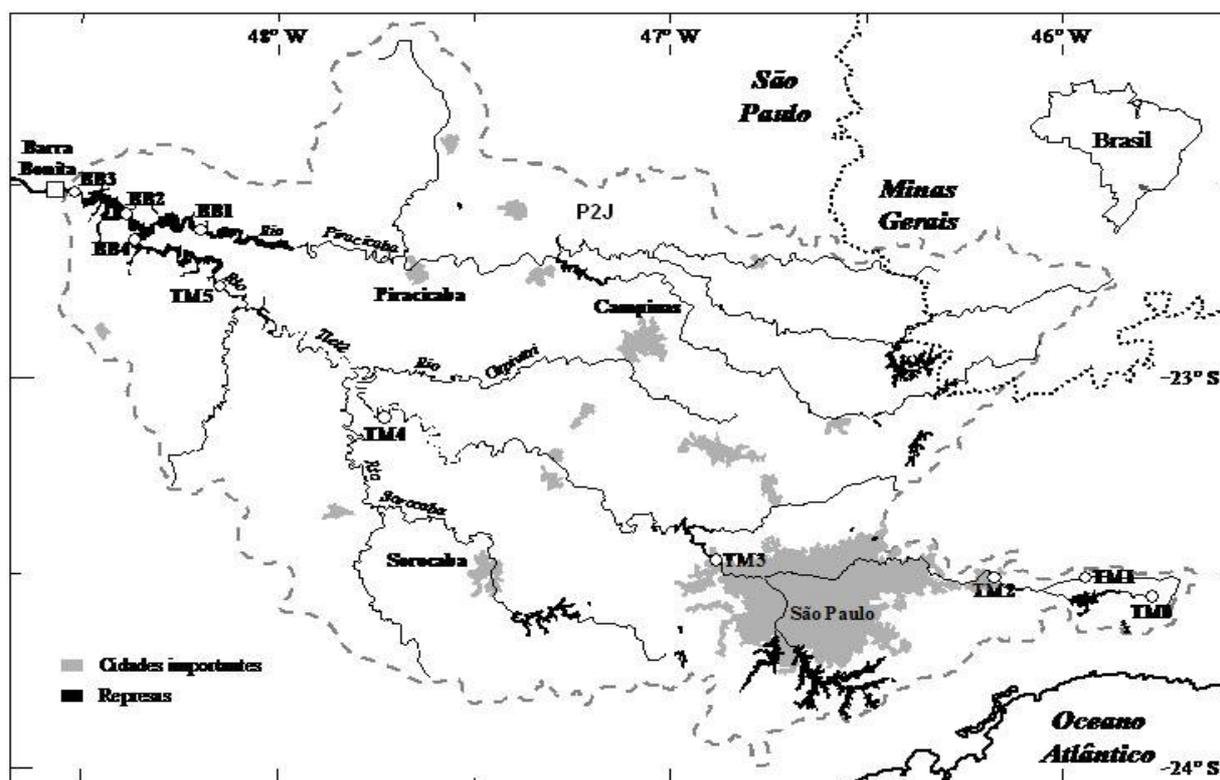


Figura 2: Localização dos pontos de amostragem de sedimentos de fundo na bacia do Rio Tietê (SP).

•Findo o tempo de limpeza da linha, foi promovida a entrada da solução de HCl 2 M sobre o padrão de sulfeto, e sob agitação magnética com um fluxo de N₂ de 30 cm³/min., procedeu-se, durante o tempo de 30 minutos, as reações de volatilização e complexação do H₂S na forma de Ag₂S.

•Após esse período, o fluxo de N₂ foi interrompido e o balão de complexação (9), com o Ag₂S precipitado em solução, foi retirado do sistema analítico para medida da condutividade elétrica final.

•Após a limpeza de todo o sistema analítico e a troca do balão de volatilização e extração com novo padrão a ser determinado, todo o processo foi reiniciado.

Ao final do estabelecimento da curva analítica entre os padrões de sulfeto (AVS) e os valores de Δ cond., todo o sistema analítico foi preparado para análise das amostras de sedimento de fundo do Rio Tietê. Cerca de 10 g de sedimento úmido foram colocadas no balão de volatilização/extração (7) para a determinação do AVS e extração simultânea dos principais metais Ni, Cu, Zn, Cd e Pb.

No final do processo analítico, o balão de volatilização/extração (7) foi retirado do sistema analítico e o sedimento residual com a solução extratora ácida de HCl, foi filtrado em filtro de fibra de vidro pré-pesado e secos a 60 °C até peso constante, para determinação da massa seca do sedimento. A unidade utilizada para as concentrações de AVS e metais extraídos simultaneamente foi o $\mu\text{mol/g}$ de matéria seca.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva analítica estabelecida

entre os padrões de sulfeto (AVS) e os valores de Δ cond pode ser observada na Figura 3, a qual inclui ainda as médias de três repetições com os respectivos desvios-padrão. A correlação linear verificada entre os parâmetros foi altamente significativa, com erros inferiores a 5% para baixas concentrações de sulfeto (10, 20 e 30 μmoles de S²⁻) e inferiores a 2 % para as altas concentrações (50, 80, 100 e 150 μmoles de S²⁻).

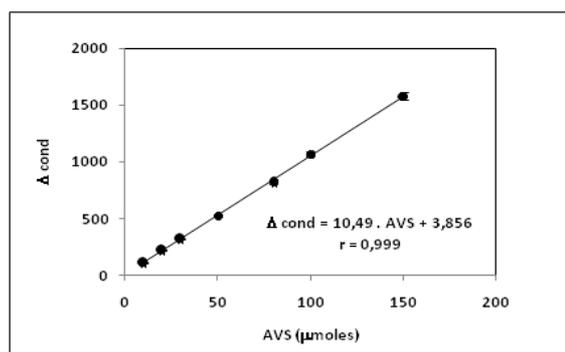


Figura 3: Curva analítica entre os padrões de sulfeto (AVS) e os valores de Δ cond. (condutividade elétrica final – condutividade elétrica inicial).

A equação de regressão linear estabelecida entre os padrões de sulfeto (AVS) e os valores de Δ cond. mostrou um limite de determinação de 0,5 μmol de sulfeto, correspondendo a 0,05 $\mu\text{mol/g}$ de matéria seca, na base de 10 g por amostra. Tal resultado é similar ao apresentado por Allen *et al.* (1993), utilizando o método colorimétrico para determinação do AVS.

Conforme definido no protocolo analítico, a curva analítica foi estabelecida para um tempo total de 30 minutos de reação, no entanto outros tempos foram testados e a partir dos primeiros 15 minutos de reação até 60 minutos, nenhuma diferença significativa foi observada.

Outro parâmetro observado foi o efeito da concentração de HCl na reação ácida de liberação do H₂S, onde verificou-se que a partir de 0,1 até 6 M

de HCl, a liberação de H₂S foi total.

Dessa forma, uma vez conhecidas as condutividades elétricas inicial e final da solução aquosa de AgNO₃ (balão de complexação 9, da Figura 1), após ataque ácido da amostra, conforme descrito no protocolo de análise, a curva analítica apresentada na Figura 3 pode ser utilizada para o cálculo do AVS.

Amostras de sedimento de fundo ao longo do Rio Tietê, da nascente até o reservatório da Barra Bonita (SP) foram analisadas em triplicata, de acordo com o protocolo analítico estabelecido e nesse caso verificou-se a influência da concentração do HCl na volatilização do sulfeto, AVS, em algumas amostras. Foram testadas 8 concentrações distintas de HCl, de 0,1 a 6M, e os resultados podem ser observados na Figura 4.

Pode ser verificado que a partir da utilização de HCl 1M, as concentrações de AVS não variaram significativamente e estão de acordo com as recomendações de Di Toro *et al.* (1992) e Allen *et al.* (1993).

Os resultados obtidos para as análises de AVS e extrações simultâneas dos metais Ni, Cu, Zn, Cd e Pb na fase

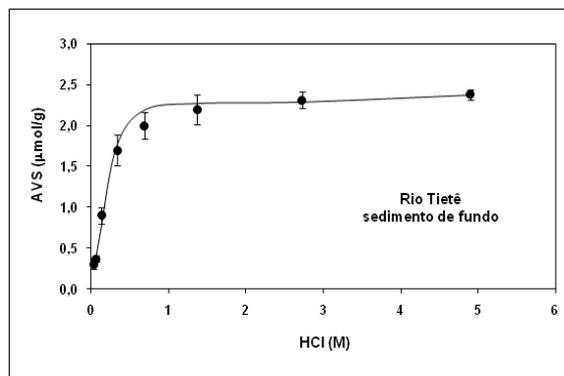


Figura 4: Influência da concentração de HCl, durante o ataque ácido, na determinação de AVS por condutimetria, em sedimento de fundo ao longo do Rio Tietê (SP).

residual ácida, bem como as razões SEM/AVS nos sedimentos de fundo ao longo do Rio Tietê podem ser observados na Tabela 1.

Pode ser verificado que a montante da bacia de drenagem, próxima as nascentes, estações TM1 e TM1b, os teores de AVS determinados foram baixos, 0,2 e 0,5 µmol/g, respectivamente, mas com concentrações também baixas para a soma de metais (SEM), o que configurou razões SEM/AVS de 0,3 para ambas as estações de amostragens. Tal valor indica que os sedimentos não superaram sua capacidade de reter metais na forma de sulfetos, sugerindo uma baixa

Tabela 1: Resultados das análises de AVS, metais extraídos simultaneamente (SEM) e razão SEM/AVS nos sedimentos de fundo ao longo do Rio Tietê (µmol/g).

Amostra	AVS	Ni	Cu	Zn (µmol/g)	Cd	Pb	SEM	SEM/AVS
TM0	0,2	0,002	0,005	0,029	0,000	0,023	0,060	0,3
TM1	0,5	0,002	0,021	0,086	0,000	0,040	0,148	0,3
TM2	2,7	0,029	0,086	0,811	0,000	0,062	0,988	0,4
TM3	5,8	0,426	0,684	4,126	0,000	0,186	5,422	0,9
TM4	1,2	0,174	0,473	1,976	0,000	0,094	2,716	2,2
TM5	1,8	0,143	0,250	1,460	0,000	0,050	1,902	1,1
BB4	28,8	1,400	0,376	2,367	0,062	0,755	4,959	0,2
BB2	0,4	0,125	0,031	0,146	0,007	0,070	0,379	0,9
BB3	0,4	0,096	0,041	0,092	0,005	0,056	0,290	0,7
BB1	18,0	0,559	0,316	1,360	0,061	0,609	2,905	0,2

TM1: Salesópolis; TM1b: Biritiba-Mirim; TM2: Mogi das Cruzes; TM3: Santana do Parnaíba; TM4: Tietê; TM5: Anhembí; BB4: boca do Tietê; BB2: Represa da Barra Bonita; BB3: junto a Barragem; BB1: boca do Piracicaba.

disponibilidade destes elementos tóxicos na água intersticial.

Para as estações junto às zonas essencialmente agrícolas e de maior pressão urbana de Tietê e Anhembi, TM4 e TM5, os valores de AVS foram baixos, 1,2 e 1,8 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente, com concentrações elevadas de SEM, 2,7 e 1,9 $\mu\text{mol/g}$. Dessa forma, as razões SEM/AVS tiveram valores de 2,2 e 1,1 o que indica a ausência de sulfetos suficientes para complexação dos metais, e conseqüente possibilidade de liberação dos mesmos na coluna d'água.

Um valor extremo da soma de metais, da ordem de 5,4 $\mu\text{mol/g}$, foi observado na saída da grande São Paulo, na estação de Santana do Parnaíba, TM3, Tal valor foi compensado pela ocorrência da também elevada concentração de AVS, da ordem de 5,8 $\mu\text{mol/g}$, oriundo de diversas fontes naturais e antrópicas principalmente. Na região do represamento das águas junto à barragem de Barra Bonita, pode ser observado que na calha do Rio Tietê (BB4), embora a soma de metais seja significativa, ocorre uma maior concentração de AVS que diminui a razão SEM/AVS. O mesmo não acontece no interior da barragem (BB2 e BB3) onde as concentrações de metais não são elevadas, mas não existe AVS suficiente para a complexação, sendo pontos de risco de toxicidade metálica ao longo do tempo. Os valores de AVS obtidos para essas estações de amostragens (0,4 $\mu\text{mol/g}$) foram similares aos obtidos por Silva *et al.* (2002) para os mesmos locais (0,6 $\mu\text{mol/g}$).

O método proposto para determinação de AVS em sedimentos fluviais por condutimetria teve os resultados das amostras coletadas ao longo do Rio Tietê comparados com as determinações de AVS pelo método gravimétrico clássico (Di Toro *et al.*, 1992; Leonard *et al.*, 1993 e Ankley *et al.*, 1996),

conforme pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação dos resultados de AVS para as amostras de sedimento de fundo ao longo do Rio Tietê, entre os métodos condutimétrico e gravimétrico clássico

amostra	AVS cond ($\mu\text{mol/g}$)	AVS grav	Δ
TM1	0,18	0,15	-0,167
TM1b	0,47	0,38	-0,191
TM2	2,67	2,60	-0,026
TM3	5,80	5,60	-0,034
TM4	1,24	1,18	-0,048
TM5	1,80	1,69	-0,061
BB4	28,78	28,20	-0,020
BB2	0,40	0,34	-0,150
BB3	0,40	0,35	-0,125
BB1	17,95	17,60	-0,019

onde: $\Delta = [\text{AVS}_{\text{grav.}} - \text{AVS}_{\text{cond.}}] / [\text{AVS}_{\text{cond.}}]$

Pode ser verificado que, para baixas concentrações de AVS, o método gravimétrico clássico não é adequado para esse tipo de determinação, uma vez que os núcleos de saturação para a precipitação do Ag_2S ainda não são aparentes e, portanto, difíceis de serem pesados. Para concentrações elevadas de AVS, os métodos apresentam variações inferiores a 5 %. Tais observações estão de acordo com o descrito por Allen *et al.* (1993).

CONCLUSÃO

Com a utilização do sistema analítico proposto para a determinação de AVS por condutimetria e extração simultânea dos metais Ni, Cu, Zn, Cd e Pb após ataque ácido à temperatura ambiente, foi possível avaliar de uma forma bastante rápida a distribuição desses metais pesados ao longo do Rio Tietê e inferir sobre o potencial de disponibilidade dos mesmos face as possíveis ligações de complexação na forma de sulfetos insolúveis, pois diferentemente dos ataques ácidos

convencionais, esta permite trabalhar com amostras de sedimentos úmidos, conseqüentemente não interferindo nos processos microbiológicos dinâmicos desse sistema. Os principais parâmetros envolvidos dentro do protocolo analítico estabelecido foram discutidos em detalhe, evidenciando a simplicidade de operação face às determinações colorimétricas e gravimétricas normalmente utilizadas. Com respeito aos resultados obtidos, numa visão geral da bacia de drenagem, ficou evidenciada a influência da pressão urbana nos riscos de toxicidade dos metais pesados estudados, principalmente junto às áreas de maior densidade demográfica como

junto a barragem de Barra Bonita, onde as águas do Tietê se misturam com as do Rio Piracicaba, também com elevada carga poluidora.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo suporte financeiro (processo 2003/13396-8) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de produtividade em pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, H.E.; GONGMIN, F.; BAOLIN, D. (1993). Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potencial toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **12**: 1441-1453.
- ANKLEY, G.T.; Di TORO, D.M.; HANSEN, D.J.; BERRY, W.J. (1996). Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **15**: 2056-2066.
- Di TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; CARLSON, A.R.; ANKLEY, G.T. (1992). Acid Volatile Sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science and Technology*, **26**: 96-101.
- LEONARD, E.N.; MATTSON, V.R.; BENOIT, D.A.; HOKE, R.A.; ANKLEY, G.T. (1993). Seasonal variation of acid volatile sulfide concentration in sediment cores from three northeastern Minnesota lakes. *Hydrobiologia*, **271**: 87-95.
- SILVA, I.V.; ABATE, G.; LICHTIG, J.; MASINI, J.C. (2002). Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in São Paulo State, Brazil, *Applied Geochemistry*, **17**: 105-116.