

## AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM AMOSTRAS PROVENIENTES DO RIO ITAÚNAS/ES

Poliana Maria Rodrigues da Silveira dos Santos<sup>1</sup>

Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Humanas e Naturais, Departamento de Oceanografia, Av. Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, Vitória, ES, CEP 29075073

<sup>1</sup>Autor de correspondência: polianamrссantos@hotmail.com

### INTRODUÇÃO

A mineração é um dos principais setores econômicos do Brasil, contribuindo de forma crucial o desenvolvimento da sociedade, com o objetivo de proporcionar uma efetiva qualidade de vida à população e às gerações futuras. De acordo com Wagner *et. al.*, (2002), o setor mineral, em 2000, representou 8,5% do PIB, ou seja US\$ 50,5 bilhões de dólares, gerou 500.000 empregos diretos e um saldo na balança comercial de US\$ 7,7 bilhões de dólares, além de ter tido um crescimento médio anual de 8,2% no período 1995/2000. No entanto, a utilização irresponsável desta atividade têm contribuído de forma negativa para a preservação do meio ambiente. O garimpo irregular pode resultar em diversos problemas como contaminação do solo e da água por metais pesados, desmatamento da vegetação nativa, morte de diversos organismos, surgimento de crateras no solo, poluição do ar atmosférico por gases e poeira, ruídos e vibração resultantes de explosivos para desmonte de material consolidado, destruição de aquíferos, tráfego intenso de veículos carregados de minério, disposição de rejeitos e degradação da paisagem.

No dia 5 de novembro de 2015, o rompimento da barragem de rejeitos de mineração do Fundão, em Mariana, Minas Gerais, desencadeou a maior tragédia ambiental envolvendo barragem de rejeitos da história mundial, considerando os últimos 100 anos, segundo critérios de rejeitos despejados, distância alcançada e estimativa de danos em dólares (Oliveira, 2016), tal como o maior desastre socioambiental da história do Brasil, de acordo com a Bowker & Associates (2015). A barragem pertence à Mineradora Samarco S/A, uma joint-venture entre a brasileira Vale S.A e a anglo-australiana BHP Billiton Brasil Ltda. O desastre provocou a liberação de cerca de 50 milhões de metros cúbicos de resíduos de minério no Rio Doce, que percorreram em torno de 600 km até o litoral do estado do Espírito Santo, desencadeando a morte de moradores locais, desaparecimento dos mesmos, desalojamento de populações, assoreamento dos cursos d'água, alteração da qualidade da água, destruição de áreas de preservação da Mata Atlântica, destruição de pastos, mortalidade de fauna terrestre e aquática e interrupção da atividade pesqueira local. De acordo com o Laudo realizado pelo Ibama (2015), 41 municípios foram afetados pela tragédia, prejudicando cerca de 1249 pescadores artesanais, segundo o Registro Geral da Atividade Pesqueira.

Quando uma quantidade alarmante de lama tóxica foi liberada ao ecossistema local, diversos metais pesados foram incorporados a água do Rio Doce, ficando retidos no solo e nas rochas, e sendo deslocados pela correnteza direcionada pelos ventos, chuvas, e intemperismos físico e químicos. Por se tratarem de material inerte, sem matéria orgânica, os rejeitos de mineração de ferro podem prejudicar o solo ao longo do tempo, alterando seu pH e desestruturando sua composição química. Com o tempo, tais alterações podem desencadear o desenvolvimento de ecossistemas locais distintos dos originais, já que se tornará inviável a recuperação e o desenvolvimento de espécies que ali anteriormente habitavam. Além disso, a vegetação nativa pode ter sua resiliência (capacidade que um ecossistema perturbado/degradado possui de retornar, naturalmente, às suas características originais, ou o mais próximo possível, sem intervenção humana) e processos de sucessão comprometidos. Já no ambiente aquático, os elementos-traço são reconhecidos como um dos mais importantes poluentes, afetando numerosos parâmetros eco-toxicológicos em várias espécies de peixes, incluindo toxicidade específica de órgão, fecundidade reduzida e mortalidade. Os metais são facilmente assimilados e bioacumulados nos organismos, e podem ser carregados em níveis tróficos, incluindo em pessoas que consomem esses peixes contaminados (Copat *et al.*, 2013; Naji and Ismail, 2012; Naji *et al.*, 2010; Taweel *et al.*, 2013).

Através dos processos de bioacumulação ou biomagnificação, os elementos químicos são retidos pelos organismos, provocando modificações em biomoléculas importantes no metabolismo. No processo de bioacumulação, substâncias ou compostos químicos são absorvidos pelos organismos, podendo ocorrer de forma direta, quando as substâncias são assimiladas a partir do ambiente (solo, sedimento e água por exemplo), ou de forma indireta, através da ingestão de alimentos que contenham essas substâncias. Já a biomagnificação constitui um fenômeno que ocorrer quando há acúmulo progressivo de substâncias de um nível trófico para outro ao longo da teia alimentar. Assim, os predadores de topo têm maiores concentrações do que suas presas (Voutsas *et. al.*, 2002).

A concentração e o grau de acumulação de metais pesados em peixes são afetados pelo estado nutricional, variáveis biológicas (por exemplo, espécies) e concentrações de metais pesados na água do mar e

nos sedimentos. Além disso, a bioacumulação de metais pesados pode ser utilizada como índice do estado de poluição do corpo de água do mar relevante para estudar o papel biológico dos metais presentes em níveis elevados em organismos aquáticos, especialmente peixes (Awgheda et al., 2015; Authman et al. 2015; Omar et al., 2014). Segundo nota registrada pelo ICMBio, análises de amostras de zooplâncton, peixes e camarões da foz do Rio Doce revelam um aumento na concentração de ferro, alumínio, cádmio, cromo, chumbo, manganês, entre outros acima do estabelecido pela legislação ambiental. Além de nitrato em níveis acima do tolerável pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama). Também foi possível detectar estresse fisiológico nas amostras, indicando bioacumulação na cadeia trófica.

O presente trabalho teve como principal objetivo verificar a suspeita da entrada dos rejeitos da lama da Samarco e possível despejo de esgoto no Rio Itaúnas. A partir dos resultados obtidos faz-se necessária a explicitação da importância do controle da concentração de metais pesados nas águas superficiais do Rio Itaúnas, tal como a posterior realização de estudos toxicológicos para a compreensão de sua toxicologia, impacto e ação biológica. Entende-se que também devem ser adotadas medidas mitigadoras, visando a preservação da biodiversidade local e contribuição para a sustentabilidade ambiental regional.

## MATERIAL E MÉTODOS

O LabGam recebeu um total de 19 (dezenove) amostras, sendo 12 (doze) amostras de água superficial e 7 (sete) de sedimento superficial provenientes do Rio Itaúnas (Figura 1), as quais foram coletadas pela Sociedade Amigos por Itaúnas (SAPI) no dia 05 de agosto de 2017. A motivação destas análises teve como objetivo verificar a suspeita da entrada dos rejeitos da lama da Samarco e possível despejo de esgoto no Rio Itaúnas. Desta forma, os resultados serão apresentados na sua totalidade e comparativamente aos valores de concentrações obtidos durante o monitoramento do Rio Doce realizado pela UFES.

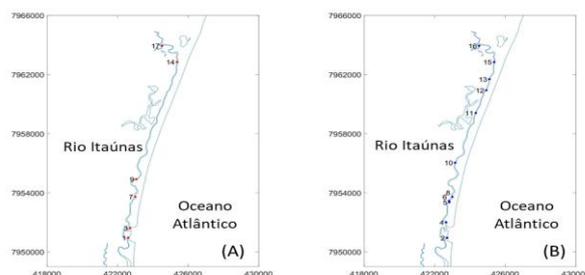


Figura 1 – Mapa da distribuição dos pontos amostrais de coleta para sedimento superficial (A) e para água superficial (B) no Rio Itaúnas.

### Metais na água e no material particulado em suspensão (MPS)

Em laboratório as amostras de água foram filtradas em membrana de porosidade 0,45 µm, sendo o material retido e o filtrado separado para análise dos metais, nas frações particulada e dissolvida, respectivamente. Uma alíquota da amostra sem filtração foi separada para análise de metais totais, a qual foi juntamente com o filtrado, foram acidificadas (pH<2) e armazenadas. Para a extração dos metais totais nas amostras de água foi utilizado o método EPA 3015A, enquanto para o MPS a extração foi realizada com o método EPA 3051A. A quantificação dos elementos analisados foi realizada pelo método EPA 6020A.

A amostra acidificada (pH<2) para análise da fração dissolvida foi neutralizada e passada em colunas contendo resina catiônica (Chelex®) para eliminação da matriz, com o objetivo de minimizar possíveis efeitos de interferência ocasionados pela matriz ambiental em questão. A acurácia analítica, para as amostras de água, foi verificada através da técnica de fortificação das amostras (“Spike”) de todos os elementos analisados.

### Metais em sedimento

As amostras de sedimentos superficiais coletadas foram congeladas e liofilizadas (LIOTOP L101 equipado com bomba de vácuo a seco Agilent SH-112), para posteriormente serem maceradas e homogeneizadas utilizando gral e pistilo de ágata.

Os processos de extração para os metais berílio (Be), alumínio (Al), arsênio (As), bário (Ba), chumbo (Pb), cromo (Cr), ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), zinco (Zn), cobalto (Co), selênio (Se), cádmio (Cd), urânio (U), prata (Ag) e vanádio (V) foram realizados de acordo com o método da EPA 3051A para determinação da fração disponível. A determinação destes elementos atendeu as descrições presentes no método EPA 6020A para determinação multi-elementar dos analitos.

Para a determinação de metais na fração disponível aproximadamente 0,25 g de sedimento seco foi colocado em tubos de Teflon® fechados e adicionados 10 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) destilado (sub-boiling distill acid marca BERGHOF, modelo BSB-939-IR), os quais foram aquecidos em forno microondas (Mars X-

press CEM) a 185 °C, com tempo de rampa de 5,5 minutos e mantidos nessa temperatura por 15 minutos. Após o resfriamento, os extratos foram filtrados em filtro de acetato de celulose Whatman™, porosidade de 0,45 µm e os elementos quantificados por ICP-MS Agilent modelo 7500 cx.

Cálculos de diluição mássica foram empregados para a quantificação das concentrações finais. Para tal, sub-álquotas dos extratos das amostras foram preparadas diretamente nos “vials” e medições de massa foram efetuadas para o cálculo. A preparação dos vials foi realizada através da diluição de uma alíquota do extrato final da digestão com adição de água ultrapura processada em equipamento PURELAB Ultra (modelo Ultra an MKZ, da marca Elga). Padrão interno multielementar (Internal Standard Mix – Bi, Ge, In, Li, Sc, Tb e Y, Agilent Technologies) foi utilizado para correções de possíveis flutuações nos sinais das medições dos elementos analisados. As curvas de calibração foram construídas na faixa de trabalho entre 0,5 - 300 ng/g, utilizando os seguintes padrões: multielementar (ICP multi-element standard solution XXI for MS, CentiPUR® MERCK, Darmstadt - Germany) e monoelementar (Boron ICP standard, CentiPUR® MERCK, Darmstadt - Germany).

A quantificação dos elementos analisados atendeu as descrições presentes no método EPA 6020A para determinação multi-elementar de analitos utilizando o equipamento ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy). A quantificação analítica dos elementos foi determinada através da curva de calibração por regressão linear ( $y = ax + b$ ), utilizando diferentes modos de leitura (modo no gas, modo H e modo He). A escolha do modo de leitura específico para cada elemento foi determinada pelos valores de recuperação dos materiais certificados de referência (MCR). Os limites de detecção e quantificação foram calculados através da medição de brancos padrões e seus desvios padrões.

A validação do método EPA 3051A, para as análises de metais e metalóide, foi realizada através de teste de exatidão com material certificado de referência (MCR) SS2 (EnviroMAT Contaminated Soil), o qual apresenta valores para a extração da fração disponível de metais. Na avaliação da exatidão utilizando um material de referência, os valores obtidos pelo laboratório – média e o desvio padrão de uma série de ensaios em replicata – serão comparados com os valores certificados do material de referência.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Amostras de água superficial*

Para a fração dissolvida dos elementos analisados os maiores valores de concentração para Fe, As, Pb, Cu, Cr, Ni, Ag, Se, Cd, U e V foram obtidas nos pontos amostrais 2 e 4, localizados na desembocadura do Rio Itaúnas. Para Mn e Ba as maiores concentrações estão presentes no ponto 8, enquanto para Al e Co no ponto 15, para Be no ponto 12 e para Zn no ponto 13. Ressalta-se que no ponto 12 a concentração de Cd foi similar a observada no ponto 4. Na fração total as maiores concentrações de Fe, As, Cr, Ni, Al, Ba, U e V foram obtidas no ponto 8, enquanto para Ag, Se e Cu ocorreram no ponto 2, para Pb, Mn e Cd no ponto 16, para Be e Co no ponto 15 e para Zn no ponto 13. No material particulado em suspensão (MPS) (Figuras 8 a 10) as maiores concentrações de Fe, As, Pb, Cu, Al, Ba, Mn, Be, Co, U e V ocorreram no ponto 8. No ponto 16 o elemento Ni teve concentração mais elevada, enquanto Pb apresentou concentração similar ao ponto 8. Para Cr o maior valor de concentração foi obtido no ponto 2, enquanto para Cd no ponto 12, para Zn no ponto 18 e para Se no ponto 10.

### *Amostras de sedimento superficial*

Os maiores valores de concentração nos sedimentos superficiais analisados foram bastante distintos para os elementos analisados, sendo mais elevados para Zn e Cd no ponto 1, para As, Cr e V no ponto 3, para Al, Be e U no ponto 7, para Mn e Co no ponto 9, para Fe, Pb, Ba e Se no ponto 14, para Ni e Ba no ponto 17 e para Ag no ponto 19. O elemento Cu apresentou concentração similar na maioria dos pontos amostrais, com exceção do ponto 19, o qual apresentou menor concentração.

### **Resultados comparativos**

Em geral, comparativamente aos resultados obtidos durante o monitoramento do Rio Doce, os valores de concentrações observados em todas as matrizes (água e sedimento) ambientais analisadas foram mais baixos. Ressalta-se as concentrações de Fe e Cu na fração dissolvida e de Pb e Mn na fração total. Enquanto para MPS e sedimentos todos os elementos apresentaram concentrações inferiores.

### **Assinatura geoquímica**

O Ponto 02 e o Ponto 08 de amostragem no Rio Itaúnas apresentaram maiores concentrações nas frações dissolvida, total e MPS, respectivamente, para alguns elementos que também apresentaram aumento em suas concentrações no Rio Doce com a chegada da lama de rejeitos. Para visualizar se esta variação nas concentrações teria alguma relação com a lama de rejeitos de mineração, foi realizado uma comparação entre os pontos 02, 08 e 18, sendo este o mais interno do Rio Itaúnas, com os valores observados no Rio Doce no dia de chegada da lama de rejeitos (21/12/2015) e 1 dia após.

Para a fração dissolvida dos elementos analisados, notou-se que a proporção entre as concentrações de Fe, Al e Mn similares aquelas observadas no Rio Doce é verificada apenas no Ponto 18, enquanto nos Pontos 02 e 08 as concentrações de Fe e Mn são superiores as de Al. Entretanto, para os demais elementos comparados, com exceção de V, o qual apresentou uma concentração proporcional menor em relação ao Rio Doce, os demais parecem manter esta assinatura geoquímica no Ponto 08. Na fração total dos elementos analisados esta assinatura geoquímica está mais visível também no Ponto 08 do Rio Itaúnas quando comparamos as concentrações observadas 1 dias após a chegada da lama de rejeitos no Rio Doce. Dentre todos os elementos as únicas exceções verificadas são para os elementos Cr e Ni, que apresentam uma concentração proporcionalmente maior em relação aos demais elementos quanto comparado a assinatura geoquímica do Rio Doce. Esta assinatura também ocorre no Ponto 02 do Rio Itaúnas, porém o elemento Zn apresenta valor de concentração proporcional maior. Ao contrário do Ponto 08, no Ponto 02 notamos que a proporção das concentrações de Al, Fe e Mn não são as mesmas registradas no Rio Doce. No Ponto 08 de amostragem do Rio Itaúnas esta assinatura geoquímica de proporção entre as concentrações, quando comparada àquela registrada no Rio Doce, também é observada para o material particulado em suspensão (MPS), com exceção para Cr e Cu, os quais apresentam um incremento nas concentrações em relação aos demais elementos.

Nos sedimentos superficiais a assinatura geoquímica do Rio Doce não foi observada no Rio Itaúnas, com exceção dos elementos Al, Fe e Mn, os quais apresentaram similaridade nos Pontos 07 e 17. A ocorrência de concentrações mais elevadas na desembocadura para a fração dissolvida da maioria dos elementos analisados na água pode estar associada a processos de desorção destes metais devido a mistura de água doce e salina, onde a maior força iônica da água do mar favorece este processo. Ou seja, é comum nestes locais ocorrer a transferência de elementos entre as fases particulada e dissolvida. Entretanto, os valores obtidos para Fe e Cu, podem sim indicar uma possível contribuição marinha destes elementos, não sendo conclusivo, mas possibilitando uma correlação com a contribuição da lama de rejeitos, uma vez que os valores das concentrações são similares aos observados no monitoramento do Rio Doce. Porém, é muito vago com apenas uma coleta e a ocorrência específica na região da desembocadura do Rio Itaúnas poder considerar esta como uma fonte única para o aumento de Fe e Cu dissolvidos.

O aumento das concentrações de outros elementos, por exemplo, Al, na fração dissolvida nas regiões mais internas do Rio Itaúnas provavelmente está relacionado a contribuição de afluentes.

A maioria dos elementos na fração total e também no MPS ocorreu no ponto 8. As assinaturas geoquímicas das frações dissolvida, total e particulada (MPS) dos elementos analisados no Ponto 08 do Rio Itaúnas, com algumas exceções, refletem aquelas observadas durante a chegada da lama de rejeitos de mineração no Rio Doce. Desta forma, podemos inferir que houve a possibilidade da lama de rejeitos ter adentrado em algum momento no Rio Itaúnas e, devido a uma série de fatores hidrodinâmicos não contemplados neste estudo, estar presente durante a coleta neste ponto amostral. Como mencionado anteriormente, o Ponto 08 é descrito na custódia de amostras como uma água muito suja, inclusive, como pode ser observado no registro fotográfico, com uma coloração bastante alaranjada/avermelhada.

As amostras de sedimentos superficiais apresentaram concentrações inferiores as observadas no monitoramento do Rio Doce, sendo este um comportamento esperado, uma vez que se a lama de rejeitos de mineração adentrou recentemente no Rio Itaúnas, a quantidade, sua dispersão e sedimentação ainda não foram suficientes para gerar um sinal de contaminação neste compartimento ambiental. Tal fato pode ser observado pela comparação das assinaturas geoquímicas através da proporcionalidade entre as concentrações observadas no Rio Itaúnas e no Rio Doce. Entretanto, ressalta-se que os sedimentos superficiais são melhores amostras para indicar uma possível contaminação e, portanto, devem continuar a serem monitorados. Pois a influência dos rejeitos de mineração deveram ser detectados neste compartimento ambiental ao longo do tempo, uma vez que a possível influência possa repetir.

Por fim, referente a contribuição do aporte de esgotos no Rio Itaúnas, é nítido a ocorrência quanto ao elemento Zn, onde as maiores concentrações nas frações dissolvida e total ocorrem no ponto 13, que segundo as informações contidas na custódia das amostras está localizado na saída de esgoto da estação de tratamento (ETE). Contudo, estas concentrações estão abaixo dos valores orientadores da Resolução CONAMA 357/05, ou seja, dentro da normalidade para o Rio Itaúnas.

## **CONCLUSÃO**

A partir dos resultados obtidos pelo presente trabalho, faz-se necessária a explicitação da importância do controle da concentração de metais pesados nas águas superficiais do Rio Itaúnas, tal como a posterior realização de estudos toxicológicos para a compreensão de sua toxicologia, impacto e ação biológica. Entende-se que também devem ser adotadas medidas mitigadoras, visando a preservação da biodiversidade local e contribuição para a sustentabilidade ambiental regional. Os desequilíbrios ambientais que ocorrem de forma emergente podem e devem ser evitados e tratados por meio de uma condução ideal das operações de lavra e de

um projeto de recuperação de áreas degradadas, assim como a implantação do projeto de revegetação, ao longo do processo de exploração de mina. A importância da conservação ambiental é inquestionável, e a utilização racional dos recursos naturais deve ser prioridade, de forma a garantir o desenvolvimento sustentável que possibilite o desenvolvimento econômico e ao mesmo tempo proporcione um meio ambiente adequado para as futuras gerações.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Awheda, I., Ahmed, A., Fahej, M., Elwahaishi, S., Smida, F., 2015. Fish as bioindicators of heavy metals pollution in marine environments: a review. *Indian Journal of Appoeed Research* 5 (8), 379–384.
- Brasil. Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais. In: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA. Minas Gerais, 2015. Disponível em: [http://www.ibama.gov.br/phocadownload/noticias\\_ambientais/laudo\\_tecnico\\_preliminar.pdf](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/noticias_ambientais/laudo_tecnico_preliminar.pdf). Acesso em: 11 de set. 2017
- Bowker, L.; Chambers, D. “The risk, public liability & economics of tailings storage facility failures”. Research Paper. Stonington, ME, 2015.
- Copat, Ch., Arena, G., Fiore, M., Ledda, C., Fallico, R., Sciacca, S., Ferrante, M., 2013. Heavy metals concentrations in fish and shellfish from eastern Mediterranean Sea: consumption advisories. *Food Chem. Toxicol.* 53, 33–37.
- Oliveira, N. (a). "Minas já sofreu com outros rompimentos de barragens". *Jornal O Tempo*, 05 nov. 2015. Disponível em: <http://www.otempo.com.br/cidades/minas-j%C3%A1-sofreu-com-outros-rompimentos-de-barragens-1.1159501>, [acesso em: 26/05/2018].
- Pires do Rio, G.A. 1996. *Gestão ambiental: uma avaliação das negociações para a implantação da ISO 14.000*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq.
- Voutsas, E, Magoulas, K, Tassios, D. 2002. Prediction of the bioaccumulation of persistent organic pollutants in aquatic food webs. *Chemosphere* 28:645-651.
- Wagner, A. *et. al.* A eleição presidencial e a mineração. *Gazeta Mercantil* 20 de setembro de 2002. p.A3.