

Níveis de Contaminação por Metais Pesados em águas Superficiais do Rio São Francisco em Pirapora e sua Relação com as Atividades Industriais.

Elizêne Veloso Ribeiro – UNIMONTES. elizenev@yahoo.com.br

Wallace Magalhães Trindade – UIMONTES. wallace@interpira.com.br

Hernando Baggio Filho – UFMG/UNIMONTES. hernandobaggio@yahoo.com.br.

Adolf Heinrich Horn – UFMG. hahorn@ufmg.br

Abstract

This research presents a study of the contamination level by heavy metals superficial water in a section of the São Francisco River in Pirapora – North of Minas Gerais, in which it is evaluated if there is correlation between the presence of these elements with the activities of the metallurgical and Fe-Si and textiles industries which represent the contaminating systems in the industrial district; this, area object of this research, stands out for the lack of an environmental policy, since the settlement of the industries directly on the riverside, as well as by the lack of treatment of the industrial residues for a long time. The metals Al(aluminum), Cr(chromium), Fe(iron), Co(cobalt), Cu(copper), Cd(cadmium), Mn(Manganese), Ni(nickel), Zn(zinc), Ba(barium), and Pb(lead) were analyzed in four sampling points with collection in two climatic seasons, dry season in June 2006 and the humid in March 2007; Ph measurements were made in the field(in loco) and in the lab, the analysis of the metals were made by tests of acid dilution using the ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy). The alterations were identified from the comparison of the data in relation to the orienting parameters of the Resolução CONAMA 357 de 2005. The confirmation of the aquatic system contamination and the influence of the industrial effluents in the quality of the local water make evident the necessity of a monitoring program implantation aiming to monitor the increase, stability or decrease of the water heavy metals tenor, as well as in the sediments and the aquatic community; develop action instruments for the recuperation and preservation and define a specific relation between the polluting activities and the risks to the aquatic system stability of the São Francisco River, bearing in mind the animal (biodiversity) and human health.

Key-words: São Francisco River, Superficial Water, Heavy Metals, industrial effluents and contamination

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo dos níveis de contaminação por metais pesados das águas superficiais em uma secção do Rio São Francisco em Pirapora - Norte de Minas Gerais, no qual se avalia a correlação entre a presença destes elementos e as atividades das indústrias metalúrgicas de Fe-Si e as Têxteis que representam os sistemas contaminantes pontuais localizados no distrito industrial; essa área objeto da investigação destaca-se pela ausência de uma política ambiental, desde a implantação dos empreendimentos industriais diretamente à margem do rio, assim como pelo não tratamento dos resíduos industriais por um longo tempo. Foram analisados os metais Al (Alumínio), Cr (Cromo), Fe (Ferro), Co (Cobalto), Cu (Cobre), Cd (Cádmio), Mn (Manganês), Ni (Níquel), Zn (zinco), Ba (Bário) e Pb (Chumbo) em quatro pontos de amostragem com coletas em duas Estações climáticas, a seca em junho de 2006 e úmida em Março de 2007; Medições de pH foram realizadas em campo e em laboratório e a leitura dos metais a partir de testes de digestão ácida usando o ICP-AES plasma. As alterações foram identificadas a partir da comparação dos dados em relação aos parâmetros orientadores da resolução do CONAMA 357 de 2005. A confirmação da

contaminação do sistema aquático e da influência dos efluentes industriais na qualidade da água local evidência a necessidade da implantação de um programa de monitoramento com o objetivo de acompanhar a evolução, estabilidade ou diminuição dos teores dos metais na água, assim como no sedimento e comunidades aquáticas; desenvolver instrumentos de ação para recuperação e preservação e definir uma relação específica entre as atividades poluidoras e os riscos para a estabilidade do sistema aquático do Rio São Francisco pensando na saúde animal (biodiversidade) e humana.

Palavras-chave: Rio São Francisco, águas superficiais, Metais Pesados, Efluente Industrial e Contaminação.

1.0 - Introdução

O final do século XX e início do século XXI vivência o que se denomina uma onda de ampliação dos sistemas produtivos e do domínio sobre a tecnologia. Neste arcabouço se configura uma problemática realidade ambiental anunciada pela degradação física do ambiente. Além disso, há de se notar que outras questões de ordem física e biológica vêm se complicando em decorrência do contexto ambiental supracitado, condições que se denominam pela contaminação química dos Solos, Sedimentos, Ar, água e da biota em geral. Dentre os principais tipos de contaminantes, os Metais Pesados são consideravelmente nocivos à saúde humana, podendo atingi-la pelo contato direto (acumulação) e pelo efeito de Biomagnificação em cadeia. Visando contribuir com tais discussões, procurou-se conhecer a existência e os níveis de contaminação por Metais Pesados no Rio São Francisco na cidade de Pirapora, Norte de Minas Gerais, dada à importância deste, tanto localmente, no abastecimento humano e demais usos da produção, como a nível nacional, a montante e jusante da área em estudo; além da problemática decorrente da ausência de uma política ambiental desde a implantação dos sistemas industriais, diretamente à margem do rio, como pelo não-tratamento dos efluentes por um longo tempo, uma realidade preocupante dos modelos de uso dos recursos hídricos e dos sistemas contaminantes pontuais representados pelas indústrias metalúrgicas e têxteis.

2.0 – Os Metais Pesados

Uma primeira definição refere-se ao termo Metal Pesado, Alloway (1990), afirma que o termo metal pesado está relacionado com densidade mínima para esses metais, que pode ser de 4,5 para Garcia et al (1990) de 5 para Coker e Matheus (1993) e de 6,5 para Fergusson (1990). Segundo Malavolta (1994) o termo se aplica a elementos que tem peso específico maior que 5g/cm³ ou que possuem número atômico maior que 20, essa definição

engloba metais, semi-metais e mesmo não metais sustentando a utilização deste termo nos diversos trabalhos que têm sido realizados e a afirmação deste na literatura ambiental sendo amplamente reconhecido e frequentemente aplicado a elementos associados a problemas de poluição e toxicidade.

A contaminação por metais tem – se apresentado no solo, sedimento e na água causando problemas a curto e a longo prazo, interferindo na manutenção da brota terrestre e aquática dos quais o homem pode se alvo direto ou indireto. O risco ambiental desses elementos se relaciona à intensidade do uso, toxicidade e à amplitude de sua distribuição. Diferenciam dos compostos tóxicos orgânicos por serem absolutamente não –degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade. Esses locais de acumulação ou adsorção de metais são os solos e os sedimentos, enquanto que na água estes elementos ocorrem dissolvidos sendo este um ambiente de transição, temporário.

Os metais estão presentes no ambiente, geralmente associados a outros componentes maiores, como nos minerais e rochas e são várias as fontes destes para os corpos hídricos, que podem ser agrupadas em: natural, industrial, do esgoto doméstico, da agricultura, das águas de mineração e da poluição atmosférica. Apesar do potencial poluente das fontes naturais de metais, está claro que o grande problema da contaminação da água advém das ações antrópicas. Esses metais estão presentes em muitos compostos usados na indústria, na medicina e, esta influência das atividades humanas interfere no ciclo bioquímico, alterando a forma e a intensidade do transporte ou a maneira como o metal esta sendo originalmente. Dornfeld, 2002 ressalta que a diferença entre a presença dos metais no ambiente por processos naturais ou antrópicos reside na magnitude do impacto, na frequência e na duração em que ocorre a distribuição e contaminação pelos metais, ocasionando impactos consideráveis na estrutura e funcionamento dos ecossistemas.

No meio aquático estes elementos podem passar por transformações químicas que os tornam mais nocivos ao ambiente, já que estas características tóxicas estão relacionadas ao pH, quantidade de carbono dissolvido e em suspensão, permitindo estabelecer reações com capacidade de remover ou potencializar a atividade biológica potencial de alguns metais. Esses conjuntos de processos (adsorção/desorção, precipitação, sedimentação e difusão) influenciam na disponibilidade dos metais, características geoquímicas que definem a capacidade de ligação dos metais nos corpos d'água favorecendo ou não a autodepuração.

3.0 – Localização da área de trabalho e metodologia.

Com uma área territorial de 575 km² o município de Pirapora esta localizado a margem direita do Rio São Francisco na mesorregião Norte de Minas Gerais (IBGE) correspondendo à área do alto médio São Francisco, sendo esta a cidade pólo da microrregião. A área objeto deste estudo encontra-se integralmente inserida no município de Pirapora na porção Norte do correspondente sítio urbano, onde se concentram as principais atividades industriais (Distrito Industrial/Metalúrgicas e Têxteis), consideradas as fontes poluição pontual.

O desenvolvimento deste trabalho baseou-se em procedimentos metodológicos que incluíram na primeira fase uma revisão bibliográfica e cartográfica. Na segunda realizou-se os trabalhos de campo e as análises laboratoriais, foram efetuadas amostragens de água na área do distrito industrial em quatro pontos em Junho/2006 e Março/2007. A coleta e a preparação de amostras foi realizada de acordo com as normas da ABNT (NBR 9897) e encaminhadas para o laboratório de Geoquímica Ambiental do Centro de Pesquisas Manoel Teixeira Costa – CPMTC/IGC/UFMG onde procederam as análises para metais pesados com testes de digestão ácida usando o ICP-AES plasma. As Medições de pH UNIVERSALINDIKATOR Ph - MERCK foram realizadas usando a fita de pH MERCK e pHMetro Microprocessado (Q400H / Quimis. Foram analisados 13 parâmetros de metais são eles Mg (Magnésio), Al (Alumínio), Cr (Cromo), Fe (Ferro), Co (Cobalto), Cr (Cromo), Cd (Cádmio), Ti (Titânio), Mn (Manganês), Ni (Níquel), Zn (zinco), Ba (Bário) e Pb (Chumbo) .

4.0 – Resultados e Discussões

A comparação dos resultados foi efetuada com os valores permissíveis estabelecidos pela resolução do CONAMA, 357/2005; a referencia na determinação da influencia do efluente industrial baseou-se na organização dos pontos de coleta em relação efluente industrial sendo 02 a montante, 01 na área e 01 a jusante do canal de lançamento do efluente.



Figura 01: Lançamento de efluente líquido no Rio São Francisco – Distrito Industrial. (a) Estação Seca. (b) Estação Úmida. (c) Diferença entre a água do rio e o efluente (d) Concentração de Espuma na água proveniente do efluente industrial.

Fotos: Ribeiro, 2006 /2007.

Na estação seca tem-se alterações nos padrões que ocorrem de duas formas principais: uma pontual permitindo concluir contaminação da água no P4 para Al, Cu, Cd, Mn, Ni e Pb e P3 Al e Fe ; uma alteração específica no padrão dos metais na área em estudo abaixo dos valores orientadores mas que indicam mudanças para Cr, Co e Ba no Ponto 04 e Zn no Ponto 01 definidos como alterações locais.

Tabela 01: Níveis de Metais Pesados no Rio São Francisco em análises de Julho de 2006: violação de padrões e alterações locais.											
Análises de Água 2006 (Rio São Francisco em Pirapora)											
Amostra	Parâmetros										
Metais	Al	Cr	Fe	Co	Cu	Cd	Mn	Ni	Zn	Ba	Pb
Valor Máximo	0,1	0,05	0,3	0,05	0,009	0,001	0,1	0,025	0,18	0,7	0,01
P1	0,0107	0	0,1333	0,0001	0,0033	0,0008	0,0149	0,0171	0,0066	0,0104	0,05
P2	0,0235	0	0,1245	0,0001	0,0033	0,0008	0,0194	0,0171	0,0003	0,0104	0,05
P3	0,777	0	0,668	0,0001	0,0033	0,0008	0,0357	0,0171	0,0003	0,0104	0,05
P4	0,2504	0,0418	0,0326	0,039	0,0265	0,0233	0,1138	0,3784	0,0003	0,3763	0,308
OBS.: Alterações pontuais dentro dos padrões especificados .											
* V. M. padrões CONAMA 357 de 2005											
Fonte: Ribeiro, 2007.											

A estação úmida evidência duas diferenças nos teores dos metais em relação a primeira amostragem: por uma maior variação dos níveis dos elementos entre os pontos; pela maior parte dos elementos apresentarem-se abaixo dos níveis encontrados na estação seca de acordo com os padrões recomendados. A contaminação se amplia consideravelmente para Al e Fe já que na primeira fase esta se restringia aos pontos 03 e 04 atingindo todos os pontos de amostragem nesta segunda fase mantendo também níveis de contaminação para Pb.

Tabela 02: Níveis de Metais Pesados no Rio São Francisco em análises de Março de 2007:											
Análises de Água 07 (Rio São Francisco em Pirapora)											
Amostra	Parâmetros										
Metais	Al	Cr	Fe	Co	Cu	Cd	Mn	Ni	Zn	Ba	Pb
Valor Máximo	0,1	0,05	0,3	0,05	0,009	0,001	0,1	0,025	0,18	0,7	0,01
P1	7,2985	0,0152	5,1857	0,0002	0,0033	0,0012	0,0491	0,0171	0,0003	0,0593	0,0655
P2	3,0296	0,0000	4,6256	0,0016	0,0033	0,0013	0,0599	0,0171	0,0003	0,0524	0,0648
P3	1,5857	0,0000	3,0629	0,0001	0,0033	0,0008	0,0457	0,0171	0,0003	0,0225	0,0559
P4	2,5851	0,0000	4,3459	0,0001	0,0033	0,0008	0,0607	0,0171	0,0003	0,0431	0,1365
OBS.: Alterações pontuais dentro dos padrões especificados .											
* V. M. padrões CONAMA 357 de 2005											
violação de padrões e alterações locais.											
Fonte: Ribeiro, 2007..											

As alterações mais consideráveis ocorreram a jusante do efluente industrial (P04) e permitem apontar contaminação para Alumínio, Cobre, Cádmiio, Manganês, Níquel e Chumbo enquanto que na área do lançamento do efluente industrial (P03) tem-se contaminação por Alumínio e Ferro consideráveis variações que orientam um índice significativo de contaminação na estação seca. Na estação úmida embora não se tenha os mesmos padrões de contaminação para todos os metais que na estação seca, confirma-se a contaminação pontual para Fe, Al e Pb no ponto 04 e um aumento dos teores tanto exponencial quanto espacialmente em toda a área de trabalho. Pode-se concluir uma considerável influência dos efluentes industriais no níveis dos metais pesados, evidenciando contaminação nos pontos 04 e 03; e áreas de “alterações locais” referente aos demais elementos que apresentaram índices dentro dos níveis indicados, porém diferenciados nesses pontos, panorama ambiental que está mais claro na estação seca.

A amostragem da estação úmida afirma a contaminação para Pb a jusante do efluente industrial e uma variação do Al e Fe acima dos níveis padrões ao longo de toda a área de amostragem. Outras áreas de contaminação são encontradas no P1 e P2 para Cd enquanto que para Mn, Ni e Cu não ocorre a contaminação na estação úmida. Quanto aos valores apontados como alterações locais na estação seca não foram confirmadas nos mesmos pontos apontando uma variação no P1 para Cr e Co no P2. Essas variações apontam significativas mudanças nas condições ambientais esclarecendo a influencia da entrada de novos condicionantes ao comportamento do metais na estação úmida seja pela lixiviação dos solos e carreamento de substâncias ou da precipitação seca de poluentes.



Figura 02 Lançamento de Efluentes particulados.
Foto: Trindade, 2006.

A maioria dos estudos indica uma maior variação no teor de metais de acordo com a estação chuvosa, no entanto, neste trabalho as maiores concentrações ocorreram no período seco e somente os teores de Fe e Al foram superiores no período chuvoso. Dentre as características do ambiente que podem influenciar os processos e o comportamento dos metais, Dornfeld (2002) destaca que o pH tem grande influência na disponibilidade dos metais, sendo que a maioria dos metais é insolúvel em água com pH neutro ou básico e, portanto, são adsorvidos rapidamente pela matéria particulada ou assimilados pelos organismos (Laws, 1993). Assim os metais podem fazer um caminho de adsorção a matéria orgânica mais rápido e se acumular nos sedimentos. São essas características físicas e químicas da água que determinam liberação dos metais na água, o que é dificultado e/ou

facilitado em meios ácidos. Andrew (1968) define que a maioria dos metais apresentam mobilidade Baixa e Muito Baixa em pH básico de neutro a alcalino. Na área deste trabalho não foram detectadas consideráveis diferenças de pH entre as estações climáticas em contraposição este parâmetro varia de 5 (P1, P2 e P4) para 8 (P3) na estação seca e 6 no P3 na estação úmida. A variação do pH entre os pontos vem em acordo com a pouca alteração do Co, Cu, Ni no ponto de maior influência do esgoto industrial e da contaminação a jusante que pode ser relacionado com o aumento da acidez do pH neste local permitido pela maior mobilização destes metais na estação seca.

Além dos nutrientes, material em suspensão - adsorção ou complexização com material orgânico particulado e das comunidades biológicas - a adsorção ou consumo pelo fitoplâncton que influenciam na dinâmica dos metais, segundo Borg, (1995) apud Dornfeld (2002:105) alguns processos promovem a remoção dos metais da coluna d'água e entre eles pode-se citar a adsorção em hidróxidos de Ferro, Mangânes e possivelmente Alumínio. O autor enfatiza que estes processos fornecem metais para os sedimentos que é outro compartimento abiótico de suma importância no ambiente aquático por ser, geralmente, o destino final para a maior porção do metal presente neste sistema. Andreae et al (1984) apud Forstner (1995) descreve que a precipitação dos metais pode ser relacionadas então à alteração no potencial de oxidação com a formação de óxidos, sulfetos metálicos, sulfatos e carbonatos, precipitação alcalina, adsorção ou co-precipitação em óxidos de Fe e Mn, argilas e matéria orgânica. Anjos (2003) destacam que o Al, Fe, Mn, e Mg funcionam como elementos suporte influenciando na concentração dos metais em solução assim como na sua, supracitada, relação com os processos de remoção ou disponibilidade. Esses processos podem ser relacionados ao comportamento dos metais na área em estudo, principalmente na estação chuvosa, já que se observa uma considerável diminuição da maioria dos metais e um aumento dos teores de Fe e Al em todos os pontos de amostragem. Além desses condicionantes internos aos ambientes aquáticos fatores externos podem ter influência na diminuição destes metais, como o aporte de água do Rio São Francisco e a vazão do efluente industrial relacionados a produção.

5.0 – Considerações Finais

O presente estudo apontou a contaminação da água no Rio São Francisco e a direta influência do efluente industrial na entrada dos metais pesados assim como no seu

comportamento. O Ponto (04) a jusante do efluente industrial apresenta valores críticos para Al, Cu, Cd, Mn, Ni, e Pb. As elevadas concentrações nas proximidades da área de lançamento do efluente estão relacionadas com as atividades das indústrias têxteis e metalúrgicas do distrito industrial. Outras alterações complementam a influência dessas atividades na contaminação das águas superficiais para os elementos Cr, Co e Ba que definem uma variação dentro dos padrões permissíveis, mas com uma considerável diferença do background local sugerindo as atividades industriais como a fonte potencial de contaminação. É evidente a direta relação entre os níveis dos metais pesados e as estações climáticas, manifestado pela diminuição dos teores desses metais na estação úmida, comportamento que pode ser avaliado: pelo maior aporte de diluição no corpo de água receptor e pela provável adsorção dos metais pelos hidróxidos de Fe e Al possibilitando uma mobilização mais rápida destes elementos até os sedimentos. A ocorrência de maiores níveis dos contaminantes a jusante da área industrial pode ser relacionada as diferentes mobilizações dos metais nos ambientes ácidos e alcalinos, representado pela variação do pH na área do lançamento do efluente industrial onde não foram identificadas alterações nos metais que se relacionam com os processos industriais de contaminação.

Os níveis de contaminação por metais e as alterações relacionadas às atividades industriais deixa claro a necessidade de um estudo integrado desses metais no ambiente e do seu comportamento no perfil água, sedimento e animais, com o objetivo de estabelecer um programa de monitoramento e obter mecanismos de ação junto aos órgãos ambientais e a administração municipal, para que se realize um controle da disposição destes elementos no ambiente bem como a prevenção de danos à saúde humana e a biodiversidade.

6.0 - Referências bibliográficas

ABNT. NBR 9897 (1987). Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 23p..

Alloway, B.J. (1990b) Soil processes and the behaviour of metals. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). Heavy metals in soils. Glasgow : Blackie and Son. p.7-27.

Anjos, J. S. A. (2003). Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso de plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. Tese de Doutorado – Escola Politecnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de minas e de petróleo. São Paulo.

Baird, C. (2002). Química Ambiental. Trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2ª Ed. Ponto Alegre: Bookman.

Conama. (2006). Resolução 357 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões para o lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Dornfeld, C. B. (2002). Utilização de análises limnológicas, bioensaios de toxicidade e macroinvertebrados bentônicos para o diagnóstico ambiental do reservatório de Salto Grande (Americana, SP). 2002. Tese (Doutorado) - Departamento de Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Usp, São Paulo.

Esteves, F. de A. (1980). Fundamentos de Limnologia. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

Garcia et al, (1990). Contaminação da microbacia de caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. Pesquisa agropecuária brasileira vol.35(7).

Horn, A. H. Oiveira, M. (2007). Heavy element contaminatin of bottom sediments from the São Francisco river between 1990-2002 (Minas Gerais, Brasil). Colloquium on Latin American Earth Sciences. Kiel, Germany. 111-13.

Malavolta, E. (1994) Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais, mistificação e fatos. São Paulo: Produquímica, 153p.