

Eduarda Medeiros Gomes (IC)<sup>1</sup>, Maria Heloisa Degrazia Pestana (orient.)<sup>2</sup><sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul <sup>2</sup>Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler<sup>1</sup>eduarda.gomes@ufrgs.br, <sup>2</sup>mariahdp@fepam.rs.gov.br

### ➤ Introdução

Extrações totais em amostras de sedimentos da área das Minas do Camaquã, Caçapava do Sul, coletadas entre 2011 e 2013, foram realizadas com sucessivos ataques de misturas ácidas e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a determinação de concentrações de metais de interesse ambiental.

Problemas de infra-estrutura institucional impossibilitaram a realização de nova amostragem prevista inicialmente para novembro de 2013. Optou-se, então, pela utilização de amostras de Lavras do Sul coletadas em setembro de 2013, nas quais foram testadas melhorias analíticas.

Em todas as análises foi empregado o Padrão CANMET STSD-4 para a verificação da exatidão dos dados obtidos.

### ➤ Área de estudo

A região de Lavras do Sul (Figura 1) apresenta impactos ambientais originados durante o século XX pela mineração e pelo beneficiamento do ouro com amalgamação por Hg. Às contaminações localizadas de origem antrópica, somam-se contaminações naturais devido a mineralizações sulfetadas contendo Hg e outros elementos calcófilos (Pestana & Formoso, 2003).

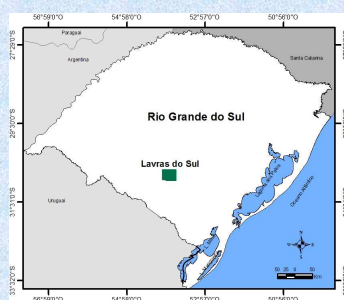


Figura 1 – Mapa do RS com indicação da região de Lavras do Sul.

### ➤ Objetivos

- Otimização da metodologia analítica, com verificação da exatidão e precisão das análises e comparação das recuperações obtidas atualmente com as de análises anteriormente realizadas através de metodologia diferente;
- Determinação das concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn para avaliação da contaminação local recente. Os dados de Hg, apresentados em outro trabalho, não foram tratados neste.

### ➤ Materiais e métodos

Dez amostras de sedimento de corrente e sete de solo superficial foram coletadas pelo Serviço de Amostragem da FEPAM, armazenadas em plásticos e mantidas a 4°C até a manipulação no Laboratório do CPGq/IG/UFRGS. Todas as amostras foram peneiradas a úmido para obtenção da fração silto-argilosa, secas à temperatura ambiente, moídas e homogêneas.

Diferentemente das extrações utilizadas anteriormente, reduziu-se de 1g para 0,5g o peso das amostras, incluindo o padrão, em triplicatas. As amostras foram colocadas em cápsulas de teflon, adicionando-se os mesmos reagentes e volumes empregados na metodologia anterior, a saber:

- 1) 10 ml HF + 2 ml HClO<sub>4</sub>
- 2) 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 5 ml HClO<sub>4</sub> + 5 ml HNO<sub>3</sub>
- 3) 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 6 ml HNO<sub>3</sub>

Durante as três primeiras etapas, as amostras foram colocadas em chapa quente e evaporadas até a quase secura. Ao final, foi feita a retomada com adição de 2,5 ml de HNO<sub>3</sub> em substituição ao HCl 6M, e elevação em balões volumétricos de 50 ml. As determinações das concentrações dos metais foram realizadas em ICP-OES pelo Laboratório de Solos/Agronomia/UFRGS.

### ➤ Referências Bibliográficas

- BOWEN, H. J. M. Environmental Chemistry of the Elements. New York, Academic Press, 333 p., 1979.
- GRAZIA, C. A.; PESTANA, M. H. D. Mercúrio antrópico e outros elementos em drenagens associadas as minerações auríferas de Lavras do Sul. Porto Alegre: 2008, 60 p.
- PESTANA, M. H. D.; FORMOSO, M. L. L. Mercury contamination in Lavras do Sul, south Brazil: a legacy from past and recent gold mining. The Science of the Total Environment, v. 307, p. 125-140, 2003.
- QUINÁGLIA, G. A. Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da baixada santista. 2006. 239 f. Tese – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- U.S. EPA. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Method 3052. Disponível em <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>> Acesso em 08 jul. 2014.
- ZENG YEI-HSEU et al. Digestion methods for total heavy metals in sediments and soils. Water, Air and Soil Pollution. Netherlands, v. 141, p. 189-205, 2002.

### ➤ Resultados e discussão

Todas as recuperações obtidas atualmente apresentaram melhorias, como pode ser visto na Tabela 1, exceto para Co, Cr e Ni, não analisados anteriormente, e Cd, sem valor referenciado. O cálculo foi realizado pela fórmula:

(Valor Analisado/Valor Referenciado)\*100.

Tabela 1 – Recuperações obtidas usando as metodologias atual e anterior.

Elemento	Recuperação atual (%)	Recuperação anterior (%)
Co	145,33	x
Cr	63,30	x
Cu	97,16	81,42
Fe	59,09	55,19
Mn	77,44	67,38
Ni	85,88	x
Pb	79,30	55,24
Zn	73,19	65,17

Em termos absolutos, as piores recuperações foram as de Co, Cr e Fe. É possível que o tipo de padrão de referência utilizado não seja o melhor para análise destes elementos no atual método. Zeng-Yei Hseu et al. (2002) encontraram diferentes recuperações para o mesmo elemento, com a mesma metodologia, conforme o padrão utilizado. Por outro lado, a busca por melhorias específicas para estes elementos pode ser futuramente verificada para esta metodologia.

Também foi realizada a comparação com outras metodologias de extração total, como a USEPA 3052, através das recuperações obtidas por Quinágua (2006). Cu (90,4%) e Mn (70,7%), obtidas pelo autor, foram inferiores às deste trabalho (Tabela 1).

Além das melhorias nas recuperações obtidas em relação à metodologia anteriormente usada, também obteve-se a redução do erro de precisão do Padrão CANMET STSD-4, que ficou entre 0,7 e 1,8% para Cr, Ni, Pb, Co e Fe; cerca de 2,8% para Cu e Zn; 3,8% para Mn. Como exceção, registrou-se apenas o aumento do erro de precisão do Cd, que foi de 7,7%.

A metodologia empregada, com valores de recuperação aceitáveis e melhorados, permitiu a avaliação da contaminação local com dados mais próximos da realidade. Entre esses, foram selecionados para este trabalho os que evidenciaram contaminações antrópicas ou naturais.

Uma das amostras de solo próxima às ruínas do moinho de beneficiamento Chiapetta mostrou concentrações elevadas para vários elementos de interesse ambiental. Nos sedimentos, os pontos JQ1 e Moinho Cerro Rico 2 (MCR2) foram os que mais se salientaram. Os valores que superaram o Folhelho Médio de Bowen (Bowen, 1979) e/ou os limiares para as áreas granítica e andesítica de Lavras do Sul (Grazia & Pestana, 2008), aparecem em negrito na Tabela 2:

Tabela 2 – Concentrações de metais para solo e sedimentos contaminados.

Metais (µg/g)	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Chiapetta 2 (solo)	<b>5,38</b>	11,1	21,3	<b>70,0</b>	22309	261,0	12,7	<b>383</b>	<b>1210</b>
JQ1 (sedimento)	0,161	25,3	47,7	<b>47,4</b>	26255	<b>1523</b>	21,9	<b>67,5</b>	98,30
MCR2 (sedimento)	<b>0,233</b>	27,4	27,2	<b>102,6</b>	28963	616,0	12,9	<b>54,0</b>	113,3

### ➤ Conclusões

- A metodologia utilizada apresentou valores de recuperação e precisão satisfatórios para a maior parte dos elementos analisados.
- Os dados obtidos mostraram permanência da contaminação antrópica em solos e sedimentos coletados próximos a antigos moinhos de beneficiamento de ouro.