

# Recuperação ambiental de ecossistemas aquáticos em regiões estuarinas: estudos aplicados para o tratamento de sedimentos contaminados pela drenagem ácida de mina na Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga, Santa Catarina

*Environmental recovery of aquatic ecosystems in estuarine regions: studies applied for the treatment of contaminated sediments by acid mine drainage in Urussanga River Basin, in Santa Catarina, Brazil*

Samira Becker Volpato<sup>1</sup>, Carlyle Torres Bezerra de Menezes<sup>2</sup>, José Victor Figueiredo da Silva<sup>1</sup>

## RESUMO

No desenvolvimento de estudos e projetos voltados para a recuperação de ambientes aquáticos, é de fundamental importância a compreensão dos mecanismos de difusão dos poluentes, tais como os metais tóxicos, proporcionando a identificação de fontes pontuais de poluição e o grau de extensão desses poluentes. Este trabalho teve como objetivo principal avaliar o papel dos sedimentos aquáticos na difusão de metais oriundos da drenagem ácida de mina de carvão mineral e propor técnicas de tratamento do material extraído, por meio das lixiviações ácida e alcalina. O percentual de remoção dos metais adsorvidos nos grãos do sedimento e em sua água intersticial, por meio da lixiviação ácida, foi superior, alcançando-se valores em torno de 0,3%, no caso do ferro, e 1,8%, para o manganês.

**Palavras-chave:** metais; sedimento; tratamento.

## ABSTRACT

The development of studies and projects for the recovery of aquatic environments is of fundamental importance to understanding the mechanisms of diffusion of pollutants, such as toxic metals, thus providing the identification of pollution sources and the degree of extension of these pollutants. This work aimed at evaluating the role of aquatic sediments in the diffusion of heavy metals originating from acid mine drainage coal and proposing technical treatment of the extracted material by means of acid and alkaline leaching. The removal percentage of metals adsorbed on sediment grains and their interstitial water by acid leaching was higher, reaching values around 0.3% for iron and 1.8% for manganese.

**Keywords:** metals; sediment; treatment.

## INTRODUÇÃO

Segundo Menezes (2003) e Pavei (2007), no Sul do estado de Santa Catarina, a atividade de mineração de carvão, apesar de historicamente ter tido extrema relevância para a economia da região, destaca-se como uma das maiores responsáveis pelos danos ambientais causados, com severos impactos em todas as etapas dessa indústria, desde a lavra, o beneficiamento até a disposição dos resíduos sólidos e efluentes líquidos, comprometendo a qualidade dos ambientes aquáticos, terrestres e atmosféricos.

Dentre os processos associados à mineração de carvão, o efluente resultante das reações de oxidação, denominado de drenagem ácida de

mina (DAM), constitui-se em uma fonte causadora de severos impactos ao meio ambiente. A DAM é proveniente de transformações ocorridas no rejeito da mineração de carvão, em que o sulfeto, oriundo de forma predominante da pirita, é inicialmente oxidado quimicamente e, na sequência do processo, é catalisado por bactérias, gerando efluentes com elevada acidez, baixo pH, altas concentrações em metais dissolvidos, tais como ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn), além de sulfatos (ALEXANDRE, 1999).

De acordo com Vestena (2008), os sedimentos desempenham um importante papel nos ambientes aquáticos já que são fontes de alimento e hábitat para a fauna aquática. Menos de 1% das substâncias que atingem o

<sup>1</sup>Mestre em Ciências Ambientais, Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais da Universidade do Extremo Sul Catarinense (Unesc) - Criciúma (SC), Brasil.

<sup>2</sup>Doutor em Engenharia Mineral pela Universidade de São Paulo (USP). Professor Doutor do Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais da Universidade do Extremo Sul Catarinense (Unesc) - Criciúma (SC), Brasil.

**Endereço para correspondência:** Carlyle Torres Bezerra de Menezes - Rua Antonio Sartor, 439 - Mina do Mato - 88810-470 - Criciúma (SC), Brasil - E-mail: cbm@unesc.net

**Recebido:** 13/11/13 - **Aceito:** 20/06/16 - **Reg. ABES:** 126487

sistema aquático são dissolvidas em água, conseqüentemente, mais de 99% são armazenadas no compartimento sedimentar. Por este fato, de acordo com Ribeiro *et al.* (2007), os sedimentos representam uma ferramenta essencial na avaliação do grau de contaminação desses poluentes, tendo em vista que são representativos dos processos que ocorrem nos sistemas hídricos.

Leite (2002) afirma que o acúmulo de metais nos ecossistemas aquáticos tem despertado interesse sobre vários aspectos, principalmente em relação ao destino e aos possíveis efeitos desses contaminantes e seu comportamento/distribuição na cadeia alimentar. Apesar de alguns deles em baixas concentrações serem essenciais aos seres vivos, como Fe, Zn e Mn, em altas concentrações, eles podem ser tóxicos. Outros metais, como mercúrio, chumbo, cádmio, cromo e níquel, de acordo com Esteves (1998), não têm função biológica conhecida e geralmente apresentam toxicidade aos organismos.

Os sedimentos têm sido considerados um compartimento de acumulação de espécies poluentes a partir da coluna d'água, em função das altas capacidades de adsorção, absorção e acumulação associadas (CARVALHO & LACERDA, 1992).

A maior parte dos metais dissolvidos transportados pelas águas naturais é, sobre certas condições físico-químicas normais, rapidamente adsorvida na matéria particulada. Entretanto, a imobilização dos metais nos sedimentos de fundo não necessariamente permanece nesta condição, podendo ser liberados como resultado de alterações químicas no ambiente aquático. O meio de transporte dos metais no sedimento é a água intersticial, sendo que os principais componentes que afetam a taxa de metais transportados são matéria orgânica, Fe e Mn (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981).

As concentrações de poluentes nos sedimentos tornam-se várias ordens de grandeza maiores do que nas águas correspondentes, o que possibilita o uso dos sedimentos como bons indicadores de poluição ambiental, tanto atual como remota. Esse fato possibilita ainda o conhecimento das principais fontes de poluição dentro de um determinado sistema aquático (GODOY & MOREIRA, 1998 *apud* RESTREPO, 2007).

Segundo Goes Filho (2004), o tratamento de sedimentos pode ser definido como um meio de processar material dragado contaminado, com o intuito de reduzir a concentração do contaminante, enquadrando-o em procedimentos e normas de aceitação. São bastante variadas as formas de tratamento, que utilizam desde técnicas de separação à incineração. O tratamento de sedimentos contaminados tornou-se uma opção séria apenas recentemente. Antes, era considerado extremamente dispendioso e inviável. Porém, mudanças na legislação de controle da disposição de sedimentos em mar e terra conduziram a uma nova concepção. Aspecto importante é que o tratamento do material dragado também não está livre de causar impactos prejudiciais ao ecossistema. Alguns processos de tratamento produzem resíduos concentrados extremamente perigosos, que necessitam de técnicas sofisticadas de isolamento para a disposição ambiental segura.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Área de estudo

A Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga (BHRU) possui uma área de 580 km<sup>2</sup> e está localizada no Sudeste do estado de Santa Catarina, entre os paralelos 28°26'S e 28°49'S e meridianos 49°25'W e 49°06'W e entre as bacias dos rios Araranguá e Tubarão. Ao todo, nove municípios são integrados pela bacia: Criciúma, Cocal do Sul, Içara, Jaguaruna, Morro da Fumaça, Pedras Grandes, Sangão, Treze de Maio e Urussanga (BACK, 1999).

Na BHRU, o rio Urussanga é formado pelo encontro dos rios Carvão e Maior, na cidade de Urussanga. Os principais afluentes da margem direita do rio Urussanga são: rios América; Caeté; Cocal; Ronco d'água e Linha Anta; enquanto os da margem esquerda são os rios Barro Vermelho, da Areia e Varjedo (BACK, 1999).

O estuário da BHRU, objeto de estudo, está localizado na comunidade da Barra do Torneiro, no município de Jaguaruna, e localiza-se dentro da área de proteção ambiental da Baleia Franca, que foi criada com a finalidade de proteger a baleia franca austral (*Eubalaena australis*), por meio do Decreto Federal de 14 de setembro de 2000.

### Coleta das amostras

O estudo em questão baseou-se em uma campanha de amostragem realizada em 2 de maio de 2012, na qual uma amostra de sedimento foi coletada no estuário da BHRU, na comunidade da Barra do Torneiro, no município de Jaguaruna. A coleta e os parâmetros físico-químicos da amostra de sedimento foram mensurados pelo Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes pelo i-parque UNESC (Parque Científico e Tecnológico da Universidade do Extremo Sul Catarinense). A amostra foi coletada pelo técnico do laboratório onde utilizou-se a Draga Birge-Ekman, a qual foi composta por porções obtidas do meio do rio até suas margens.

No laboratório, foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos: alumínio, arsênio, chumbo, Fe, Mn, fósforo total, carbono orgânico, matéria orgânica, nitrogênio total, pH, potencial redox e umidade.

### Ensaio de bancada

Em função da complexidade das interações superficiais, bem como daquelas de rede molecular não superficial, considerando que os metais presentes também podem ficar retidos na água intersticial, alguns autores demonstram que elementos como o cobre podem formar complexos com substâncias húmicas, imobilizando até 60% do metal presente no sedimento (BAPTISTA NETO *et al.*, 2008).

Diante desses aspectos, e por não existirem procedimentos normatizados no que se refere à extração de metais contidos em sedimentos contaminados por DAM, o presente trabalho buscou desenvolver procedimentos adaptados para a realização dos ensaios de

lixiviação, a partir do uso de soluções alcalinas e ácidas, com o objetivo de extrair os metais adsorvidos no sedimento e em sua água intersticial.

## Lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram realizados no Laboratório de Solos e Fertilizantes do i-parque UNESC. Para efeito de reprodução das condições ambientais e a reprodutibilidade dos testes de lixiviação e tratamento, selecionou-se uma amostra característica do tipo de sedimento existente na região estuarina da bacia hidrográfica em estudo, neste caso, a amostra coletada em 2 de maio de 2012.

A amostra possuía cor escura, consistência pastosa (lodo muito fino característico de sedimentos de fundo) e odor forte, provavelmente pela presença de matéria orgânica, sulfetos e sulfatos.

Com a finalidade de estudar os metais contidos nos sedimentos, escolheram-se os característicos de DAM, o Fe dissolvido e o Mn total para os ensaios realizados.

### Lixiviação alcalina

O objetivo deste ensaio foi quantificar os metais (Fe e Mn) extraídos da água intersticial do sedimento e aqueles adsorvidos nos grãos, quando expostos por cinco minutos à solução 1 da Norma Brasileira 10005 (5,7 mL de ácido acético glacial e 64,3 mL de NaOH 1,0 N).

Para execução dos ensaios, foram realizados os seguintes procedimentos:

- Retirou-se a amostra do refrigerador horas antes, para que atingisse o equilíbrio térmico, conforme NBR 10005 (ABNT, 2004).
- Avaliou-se o teor em sólidos no sedimento, também conforme NBR 10005 (ensaio de lixiviação). Após obtenção do resultado, executou-se a compensação de massa/volume a fim de cumprir a resolução descrita, adquirindo-se uma nova massa a ser pesada.
- Seguindo a NBR 10005, pesou-se a nova massa (32,9 g) e, posteriormente, alocou-a num béquer de 2 L, que é o volume necessário para acondicionar num segundo momento a solução 1, completando o volume a 1 L de água deionizada.
- Adicionou-se a solução 1 ao béquer contendo o sedimento e, com um bastão, ambos foram agitados manual e vagarosamente por cinco minutos.
- Iniciou-se o processo de filtração, utilizando uma bomba a vácuo modelo TE-058, com pressão de 750 mmHg, e fibra de vidro 85/70, na qual o conteúdo do béquer foi filtrado.
- Após a filtração, foi obtido o extrato deste ensaio, do qual posteriormente foi separada uma alíquota de 100 mL para procedimento de digestão ácida (com 2 mL de HNO<sub>3</sub> para Mn) e outra alíquota de 100 mL filtrada em membrana de nitro celulose a 0,45 µm (Fe solúvel – conservada com 2 mL de HNO<sub>3</sub>).
- Os resultados referentes à concentração dos metais foram obtidos por espectrofotometria por absorção atômica (AAS), na qual analisaram-se as concentrações em Fe dissolvido e Mn total.

### Lixiviação ácida

O ensaio teve como objetivo quantificar os metais (Fe e Mn) extraídos da água intersticial do sedimento e adsorvidos nos grãos, quando expostos por cinco minutos a uma solução preparada de ácido acético 1 M e sob agitação constante.

Seguiram-se os seguintes procedimentos:

- De acordo com a NBR 10005, avaliou-se o teor em sólidos do sedimento. Após o resultado ter sido obtido, executou-se a compensação de massa/volume a fim de cumprir a resolução descrita, obtendo-se assim uma nova massa a ser pesada.
- Pesou-se a nova massa (32,9 g), que, posteriormente, foi disposta em um béquer de 2 L.
- Dando prosseguimento ao ensaio, a solução preparada de ácido acético 1 M foi adicionada ao béquer contendo o sedimento e, com um bastão, ambos foram agitados manual e vagarosamente por cinco minutos.
- Após a agitação manual, iniciou-se a filtração da solução, na qual foi utilizado um equipamento para filtração de voláteis, modelo ZHE/TE-744/2. Este equipamento possui funções similares a um filtro-prensa. O filtro utilizado no ensaio foi de fibra de vidro 85/70. No processo de filtração, empregou-se um compressor à pressão de 660 mmHg.
- Após a filtração, foi obtido o extrato deste ensaio, do qual posteriormente foi separada uma alíquota de 100 mL para procedimento de digestão ácida (com 2 mL de HNO<sub>3</sub> para Mn) e outra alíquota de 100 mL filtrada em membrana de nitro celulose a 0,45 µm (Fe solúvel – conservada com 2 mL de HNO<sub>3</sub>).
- Os resultados referentes à concentração dos metais foram obtidos por AAS, na qual analisaram-se as concentrações em Fe dissolvido e Mn total.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Lixiviação alcalina

Os resultados obtidos na lixiviação alcalina, bem como a concentração em metais da amostra bruta, estão apresentados na Tabela 1. Conforme se pode deduzir a partir dos resultados dispostos na Tabela 1, as concentrações dos metais analisados se mantiveram elevadas quando o sedimento ficou exposto à solução alcalina. Isso aponta que, para este tipo de procedimento, os resultados não foram tão promissores quanto o esperado, considerando que, na amostra bruta, a concentração em Fe obtida foi de 76.100,00 mg.L<sup>-1</sup>, sendo que a remoção foi de praticamente 0,2% do total.

**Tabela 1 - Resultados da lixiviação alcalina.**

	Lixiviação alcalina	Amostra bruta
Fe (III)	136,3 mg.L <sup>-1</sup>	76.100,0 mg.L <sup>-1</sup>
Mn (II)	1,45 mg.L <sup>-1</sup>	115,0 mg.L <sup>-1</sup>

## Lixiviação ácida

Os resultados obtidos na lixiviação ácida estão apresentados na Tabela 2, mas apesar deles terem sido um pouco superiores àqueles obtidos na alcalina, tais diferenças não são tão significativas a ponto de se vislumbrar perspectivas para a adoção deste procedimento para remoção dos metais contidos no sedimento em regime contínuo e em maior escala de tratamento, sendo que, no caso do Fe, teve-se uma remoção de apenas 0,3% do total, enquanto o Mn teve uma de 1,8%.

## CONCLUSÕES

Considerando de forma integrada todos os resultados alcançados nesta pesquisa, verificou-se a grande importância da inclusão dos estudos de tratamento aplicados à remoção dos contaminantes presentes em

**Tabela 2 - Resultados da lixiviação ácida.**

Lixiviação ácida	
Fe (III)	253,78 mg.L <sup>-1</sup>
Mn (II)	2,04 mg.L <sup>-1</sup>

sedimentos aquáticos, e não somente ao tratamento dos efluentes oriundos diretamente das atividades industriais, tais como aqueles do setor mineral.

As técnicas utilizadas neste trabalho em escala de bancada demonstraram resultados significativos e promissores, mas que, em nível industrial, ainda necessitam de um maior aprofundamento, tanto do ponto de vista teórico, quanto por meio da realização de ensaios em regime contínuo, considerando a complexidade e os possíveis custos inerentes aos processos de extração do líquido intersticial contido nos sedimentos contaminados pela DAM. Apesar de a lixiviação ácida ter demonstrado percentuais maiores de remoção dos metais tóxicos Fe e Mn, quando comparadas com a alcalina, as concentrações ainda continuam elevadas, necessitando de estudos e ensaios mais complexos.

Finalmente, recomenda-se que, em continuação aos estudos realizados, sejam aprofundadas pesquisas com relação aos mecanismos e ao comportamento de sedimentos aquáticos quando submetidos a diferentes tratamentos químicos e físico-químicos, considerando a complexidade e a dinâmica das reações existentes em ambientes estuarinos e marinho-costeiros. Neste contexto, a disposição segura e adequada de sedimentos após sua remoção e tratamento constitui-se um importante fator a ser melhor equacionado em projetos de dragagem e desassoreamento de recursos hídricos, com vistas a uma efetiva recuperação ou restauração ambiental dos ecossistemas aquáticos.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. (2004) *Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro, 20p.
- ALEXANDRE, N.Z. (1999) Diagnóstico ambiental da região carbonífera de Santa Catarina: Degradação dos recursos naturais. *Revista de Tecnologia e Ambiente*, Criciúma, v. 5, n. 2, p. 35-50.
- BACK, A.J. (1999) Análise dos dados de vento. *Revista de Tecnologia e Ambiente*, Criciúma, UNESC, v. 5, n. 2, p. 7-17.
- BAPTISTA NETO, J.A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S.M. (Org). (2008) *Poluição marinha*. Rio de Janeiro: Interciência.
- CARVALHO, E.V. & LACERDA, L.D. (1992) Heavy metals in the Guanabara Bay biota: why such low concentrations? *Ciência e Cultura*, v. 44, p. 184.
- ESTEVES, F.A. (1998) *Fundamentos de limnologia*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência. 602p.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. (1981) *Metal pollution in the aquatic environment*. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag.
- GOES FILHO, H.A. (2004) *Dragagem e gestão dos sedimentos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 126p.
- LEITE, M.A. (2002) *Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimento do Reservatório de Salto Grande, Americana, SP*. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 199p.
- MENEZES, C.T.B. (2003) *Tratamento de efluentes ácidos de mina por neutralização e remoção de metais*. Tese (Doutorado em Engenharia Mineral) - Escola Politécnica de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, São Paulo, 123p.
- PAVEI, P.T. (2007) *Caracterização e estudo do comportamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em ecossistemas aquáticos contaminados pelas atividades mineração de carvão*. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Criciúma, 110p.
- RESTREPO, J.J.B. (2007) *Avaliação de elementos-traço em amostras de sedimento marinho ao longo do litoral catarinense*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 109p.
- RIBEIRO, T.S.; ALMEIDA, M.G.; OLIVEIRA, K.C.; SOUZA, C.M.M.; AZEVEDO, R.A.;
- REZENDE, C. & VITÓRIA, A.P. (2007) Metais pesados em sedimentos dos rios Imbé (MG) e alto, médio e baixo Paraíba do Sul (RJ/SP). *Anais do XI Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Atibaia, Sociedade Brasileira de Geoquímica, 4p.
- VESTENA, L.R. (2008) *Análise da relação entre a dinâmica de áreas saturadas e o transporte de sedimentos em uma bacia hidrográfica por meio de monitoramento e modelagem*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 268p.