IMPACTOS AMBIENTAIS DE ELEMENTOS TÓXICOS EM RECURSO HÍDRICO DO MUNICÍPIO DE BARCARENA-PA

Simone de Fátima Pinheiro Pereira[1], Cléber Silva e Silva[2], Ronaldo Magno Rocha[3], Rafaella Galvão Miranda[3], Geiso Rafael Oliveira[1], Thiago Luiz Dias Gomes[3]

Abstract - *The conditions of the Murucupi river, Barcarena-PA, has been evaluated in relation to toxics elements after accident on April 27, 2009 where the red mud originated from the Alunorte company was dumped into river. We analyzed the Al, Ba, Cd, Cu and Fe by ICP-AES. According to CONAMA Resolution 357/05 of aluminum (5588.27 ± 1683.78 ng/mL) was above the resolution (<100 ng/mL) in all points ranging from 1918.80 to 7389.20 ng/mL. The cadmium (3.37 ± 1.88 ng/mL) was above the resolution (<1 ng/mL) in all points ranging from 1.90 to 8.20 ng/mL. The copper (19.35 ± 8.97 ng/mL) was above the resolution (<9 ng/mL) in all points ranging from 11.90 to 37.70 ng/mL. The iron (798.34 ± 137.98 ng/mL) was above the resolution (<300 ng/mL) in all points ranging from 610.80 to 1041.00 ng/mL.*

Index Terms - Toxics elements, red mud, water river

INTRODUÇÃO

A capacidade das águas suportarem a vida aquática, assim como sua adequação a outros usos depende de sua composição quanto à presença de muitos elementos traços. Alguns metais, tais como manganês, cobre e zinco, quando presentes em quantidades mínimas são importantes para as funções fisiológicas dos organismos vivos e regulam muitos processos bioquímicos. Os mesmos metais, contudo, quando despejados nas águas naturais em concentrações elevadas através de esgotos, efluentes industriais e de mineração podem ter efeitos toxicológicos severos no ambiente aquático e posteriormente no homem (Chapman *et al.*, 1992).

A presença de elementos potencialmente tóxicos é responsável por efeitos adversos sobre o ambiente, com repercussão na economia e na saúde pública. A introdução de elementos tóxicos nos sistemas aquáticos ocorre naturalmente através de processos geoquímicos, no intemperismo e, a contribuição atribuída à atividade humana é um reflexo de sua ampla utilização pela indústria (Yabe & Oliveira, 1998).

As principais fontes de elementos-traço para o ambiente aquático continental são o intemperismo de rochas e a erosão de solos ricos nesses materiais.

Mais recentemente outras fontes de elementos traço têm assumindo grande importância: atividades industriais, através de efluentes sólidos que são lançados diretamente na atmosfera e líquidos que são lançados em pequenos córregos ou diretamente em rios e lagos; atividade de mineração; efluentes domésticos e águas superficiais provenientes de áreas onde são utilizados defensivos agrícolas (Esteves, 1988).

A manifestação dos efeitos tóxicos causados por metais pesados está associada à quantidade ingerida e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos das organelas e membranas celulares. A maioria dos organismos vivos só precisa de alguns poucos metais e em doses muito pequenas. Tão pequenas que se costumam chamá-los de micronutrientes, como é o caso do zinco, do magnésio, do cobalto e do ferro (constituinte da hemoglobina). Estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana quando ultrapassam determinadas concentrações-limite. Já o chumbo, o mercúrio, o cádmio, o crômio e o arsênio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo. Tão pouco, desempenham funções nutricionais ou bioquímicas em microorganismos, plantas ou animais. Ou seja: a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração (Salgado,1996).

Em Barcarena estado do Pará existe uma planta de beneficiamento de alumínio, onde a empresa Alunorte processa a bauxita para a produção da alumina que será utilizada para a produção do alumínio metálico. Para obtenção da alumina pura utiliza-se o processo proposto por Karl Bayer em 1887, onde se usa NaOH para dissolver seletivamente Al_2O_3, a partir da bauxita que contêm cerca de 55 % em Al_2O_3.

A lama vermelha, resíduo da indústria de beneficiamento do alumino, é gerada a partir do refino da bauxita para produção de alumina (Al_2O_3) através do processo Bayer. A lama vermelha possui uma composição química formada basicamente de óxidos de Al (17,42%), Fe (51,65%), Ti (7,49%), Si (4,44%), Na(3,36%), Mg (0,64%) e Ca (1,78%). Adicionalmente, óxidos de K, Pb, Cu, Ni, V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb etc. podem estar presentes como elementos-traço (Santos, 1989).

Despejos industriais contendo lama vermelha oriunda do processo de produção de alumina tem sido um problema

[1]Docente da Universidade Federal do Pará - Laboratório de Química Analítica e Ambiental - Cidade Universitária José da Silveira Neto - Rua Augusto Correa S/N CEP: 66075-900 - Belém - Pará - Brasil - Tel: (91) 32018136 Fax: (91) 32017635 - simonefp@ufpa.br
[2]Programa de Pós Graduação em Química - UFPA
[3]Laboratório de Química Analítica e Ambiental - UFPA.

constante para os ecossistemas da área industrial de Barcarena. Em 27 de Abril de 2009, foi confirmado um grande vazamento de lama vermelha no rio Murucupi com grande mortandade de peixes.

A proposição deste trabalho envolve um estudo dos elementos Al, Ba, Cd, Cu e Fe na água superficial do rio Murucupi.

METODOLOGIA

A. Área de estudo

O município de Barcarena (figura 1) situa-se a nordeste do estado do Pará entre os paralelos 1º 30´S a 1º 40´S e entre os meridianos 48º 30´ W a 48º 50´ W. O sistema estudado foi o rio Murucupi localizado no município de Barcarena, cujas coletas foram realizadas no dia 29 de Abril de 2009 dois dias após o vazamento de lama vermelha.

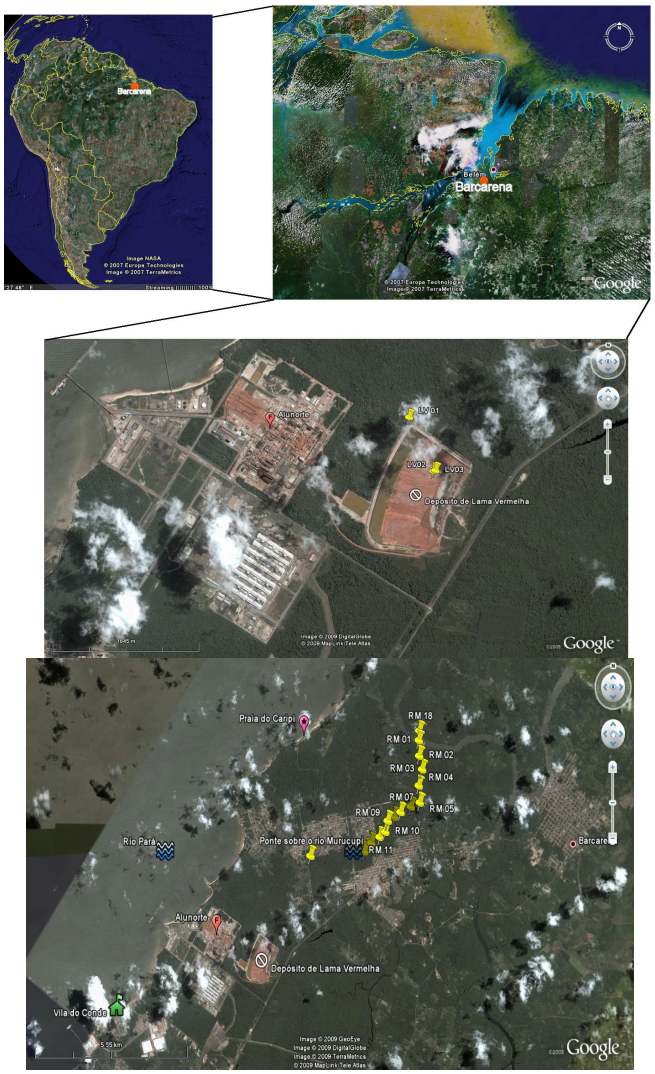

Figura 1 - Imagem de satélite da área afetada com destaque para a área de depósito de lama vermelha

Fonte: Modificado de Google earth (2009)

A. Amostragem, conservação e tratamento da amostra

As coletas foram realizadas com o auxilio de um barco da polícia fluvial e de um veículo tipo cabine dupla cedido pelo LACEN da Secretaria de Saúde no dia seguinte ao vazamento e pela DEMA no local onde foram feitas as coletas. Os locais de amostragem foram georeferenciados através de um GPS (global positioning system) (tabela 1). Foram utilizados frascos de polietileno previamente descontaminados com ácido nítrico 10 % por 48 horas, sendo estas lavadas com água destilada e água ultrapura, e no local da coleta com a própria amostra.

Tabela 1. Localização dos pontos amostrais

Amostra (local)	Localização
RM 01 (Rio Murucupi)	01º29’39,0’’ S 48º40’06,6’’W
RM 02 (Rio Murucupi)	01º29’53,9’’ S 48º40’06,0’’W
RM 03 (Rio Murucupi)	01º30’06,8’’ S 48º40’02,4’’W
RM 04 (Rio Murucupi)	01º30’22,4’’ S 48º40’06,2’’W
RM 05 (Rio Murucupi)	01º30’38,7’’ S 48º40’04,9’’W
RM 06 (Rio Murucupi)	01º30’42,7’’ S 48º40’15,4’’W
RM 07 (Rio Murucupi)	01º30’48,1’’ S 48º40’27,4’’W
RM 08 (Rio Murucupi)	01º30’52,8’’ S 48º40’34,5’’W
RM 09 (Rio Murucupi)	01º30’56,6’’ S 48º40’42,5’’W
RM 10 (Rio Murucupi)	01º31’07,2’’ S 48º40’45,3’’W
RM 11 (Rio Murucupi)	01º31’12,2’’ S 48º40’51,8’’W
RM 12 (Rio Murucupi)	01º31’17,9’’ S 48º41’01,5’’W
RM 13 (Rio Murucupi)	01º31’23,6’’ S 48º41’06,7’’W
RM 14 (Rio Murucupi)	01º31’26,0’’ S 48º41’09,5’’W
RM 18 *	01º29’29,8’’ S 48º40’05,9’’W

*Foz do Murucupi no Rio Barcarena

De cada ponto foram coletadas duas amostras, uma destinada ao ensaio dos elementos e outra para armazenamento como contraprova, ambas foram acondicionadas a 4 °C, mas apenas a segunda foi acidificada até pH < 2 com ácido nítrico concentrado (cerca de 1 mL para 500 mL de amostra) após filtragem.

O tratamento das amostras foi realizado no LAQUANAM, as amostras foram pré-filtradas, filtradas em membranas tipo GFF (millipore 0,22), ultracentrifugadas e o sobrenadante resfriado para posterior análises dos elementos químicos. Os metais Al, Ba, Cd, Cu e Fe foram analisados por espectrometria de emissão com plasma induzido (ICP-OES). A qualidade analítica foi comprovada através da análise de padrões de referência de água de rio (SRM 1640 NIST) e testes de recuperação dos elementos analisados (Padrão Multielementar para ICP para Al, Ba, Cd, Cu e Fe)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estatística descritiva dos elementos avaliados está mostrada na tabela 2.

O alumínio (média = 5588,27±1683,78 ng/mL = partes por bilhão = ppb; 1mg/L (ppm) =1000 ng/mL=1000 µg/L) esteve acima da resolução do CONAMA (<100 ng/mL) em todos os pontos, variando de 1918,80 a 7389,20

ng/mL. Nos trabalhos realizados pelo LAQUANAM (tabela 3) em outros rios da região o alumínio variou de 21,3 a 280,0 ng/mL, valores em torno de 37 vezes menores aos valores encontrados no rio Murucupi.

Tabela 2 - Estatística descritiva dos elementos químicos (ng/mL).

Amostra	*Al*	*Ba*	*Cd*
CONAMA 357/05 classe 2	100	700	1
Média	**5588,27**	29,23	**3,37**
Mediana	**5730,30**	29,80	**2,50**
DP	1683,78	5,65	1,88
Mínimo	**1918,80**	21,40	**1,90**
Máximo	**7389,20**	37,60	**8,20**
Amostra	***Cu***	***Fe***	
CONAMA 357/05 classe 2	9	300	
Média	**19,35**	**798,34**	
Mediana	**15,50**	**789,60**	
Desvio Padrão	8,97	137,98	
Mínimo	**11,90**	**610,80**	
Máximo	**37,70**	**1041,00**	

Tabela 3. Concentração dos elementos químicos nos rios do estado do Pará (ng/mL).

	Al	Ba	Cd
Rio Pará[a]	110,2	-	-
Rio Xingu[b]	54,6	47,9	-
Rio Tapajós[c]	280,0	2,5	-
Rio Tocantins[d]	21,3	40,9	0,1
Rio Murucupi[e]	356,0	26,4	-
	Cu	Fe	
Rio Pará[a]	4,7	-	
Rio Xingu[b]	0,8	508,6	
Rio Tapajós[c]	-	564,9	
Rio Tocantins[d]	0,2	191,5	
Rio Murucupi[e]	2,5	1080,8	

[a] (Pires, 2005); [b] (Pereira, 2006); [c] (Pereira et al., 2009); [d] (Pereira, 2007); [e] (Pereira et al., 2007)

No gráfico da figura 2 é possível observar que embora os níveis de alumínio no rio Murucupi e na região em estudo originalmente sejam elevados em relação à resolução do CONAMA, níveis de até 74 vezes acima do limite máximo permitido mostram que ocorreu um aumento excessivo deste elemento, e que sua concentração aumenta de forma linear ($y = 453,8x + 2865$; $R^2 = 0,799$) da foz em direção a nascente do rio, mesmo comportamento apresentado pelo cloreto, comprovando que a origem do excesso do elemento no rio Murucupi vem de sua nascente.

O alumínio geralmente tem baixa toxicidade humana. A inalação de alumínio raramente é causa de doenças pulmonares como a asma ou fibrosis (Nemery, 1990). A ACGIH adotou valores TLV-TWA para o alumínio de 10 mgAl/m^3 para queima de pólvoras e gases, e 2 mgAl/m^3 para sais solúveis e alcalis (ACGIH, 1990). Existe forte possibilidade de que uma dieta contendo alumínio causa neurotoxicidade, principalmente a doença de Alzheimer. Em pacientes da diálise renal, a exposição parenteral excessiva ao alumínio pode causar uma síndrome neurológica progressiva fatal (como a osteomalácia), e as concentrações de alumínio e outros metais como o mercúrio, parecem ser mais alta que o normal em tecido cerebral e nas placas de amilóides de pacientes com a doença de Alzheimer. Existe forte possibilidade de que uma dieta contendo alumínio causa neurotoxicidade, principalmente a doença de Alzheimer (WHO, 1997).

Esse elemento pode interferir no metabolismo de diversas formas de vida. No fitoplâncton, é capaz de inibir a absorção e os processos fisiológicos do fósforo; enquanto que, nos peixes, o excesso de alumínio torna-se uma potencial causa de problemas respiratórios. O alumínio solubilizado nas águas dos rios quando em contato com as guelras dos peixes provoca a formação do $Al_2(OH)_3$ pouco solúvel nas guelras devido o aumento do pH o que acaba por matar os peixes sufocados (Baird, 1999), esta pode ter sido também outra causa provável da morte dos peixes no rio Murucupi.

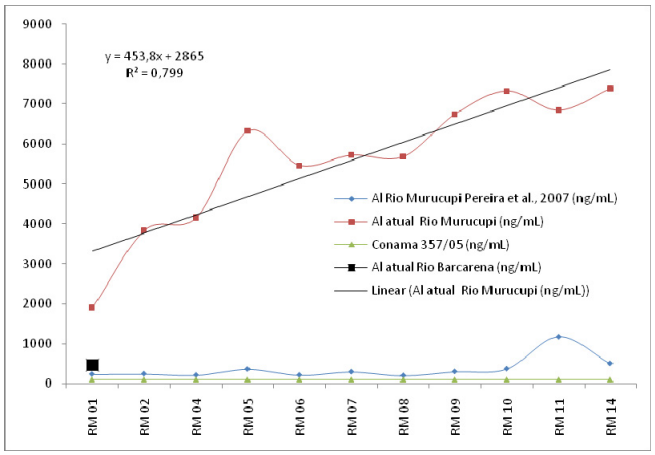

Figura 2. Distribuição do alumínio no rio Murucupi

O cádmio (média = 3,37±1,88 ng/mL) esteve acima da resolução (<1 ng/mL) em todos os pontos variando de 1,90 a 8,20 ng/mL. O valor mínimo encontrado para o cádmio está próximo ao valor restritivo (limite máximo permitido) pela resolução 357/05 do CONAMA e próximo ao limite de detecção do método do ICPAES, mas as recuperações do padrão de referência para água do rio para o cádmio foram em torno de 100%, o que demonstra que o método é eficiente para a determinação do cádmio. Nos trabalhos realizados pelo LAQUANAM no rio Tocantins a concentração de cádmio em média foi de 0,1 ng/mL, valor

em torno de 34 vezes menor aos valores encontrados no rio Murucupi (tabela 3).

Pela figura 3 é possível verificar o aumento em torno de 5 vezes nos níveis de Cd em relação aos níveis encontrados por Pereira et al. (2007) (<0,66 ng/mL), devido os valores encontrados no rio Barcarena serem semelhantes aos valores encontrados no rio Murucupi não é possível afirmar que o elemento seja somente oriundo do aporte da lama vermelha. O aumento de Cd no rio Murucupi não foi linear, mas aumenta consideravelmente nos dois últimos pontos finais em direção a nascente do rio o que indica, para estes dois últimos pontos, uma origem na nascente do rio Murucupi.

O cádmio é um metal de elevado potencial tóxico, que se acumula em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar. O cádmio pode ser fator para vários processos patológicos no homem, incluindo disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, inibição no crescimento, doenças crônicas em idosos, causa a doença conhecida por Itai-Itai e câncer.

Mesmo em baixas concentrações é um elemento perigoso devido sua propriedade bioacumulativa que causa doenças crônicas em indivíduos que consomem quantidades diárias deste elemento seja através da alimentação, de água potável, uso de cigarros etc.. Normalmente está presente nas águas naturais em pequenas concentrações, geralmente inferiores a 0,001 mg/L.

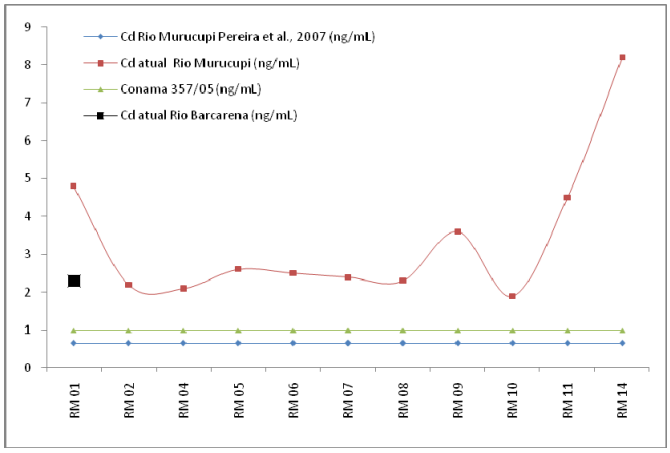

Figura 3. Distribuição do cádmio no rio Murucupi

As principais fontes humanas de liberação de cádmio são: Combustíveis fósseis, pigmentos, baterias, soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes, acessórios fotográficos, defensivos químicos, corrosão de tubos galvanizados e refinarias de minérios.

A exposição aguda é relativa às tentativas de homicídio e suicídio; ingestão acidental de alimentos e bebidas com altos teores do metal; a exposição crônica está relacionada às atividades ligadas a galvanoplastia, soldagens, baterias, cigarros e ar de regiões contaminadas pelo metal, carnes, frutas, mariscos e peixes (1- 50 mg/Kg) com elevadas concentrações do metal.

O cobre (média = 19,35±8,97 ng/mL) esteve acima da resolução (<9 ng/mL) em todos os pontos variando de 11,90 a 37,70 ng/mL (figura 4). Nos trabalhos realizados pelo LAQUANAM em outros rios da região a concentração de cobre variou de 0,2 a 4,7 ng/mL, valor médio em torno de 8 vezes menor aos valores encontrados no rio Murucupi (tabela 3).

O cobre esteve acima dos níveis encontrados por Pereira et al. (2007) e devido os valores encontrados no rio Barcarena serem semelhantes aos valores encontrados no rio Murucupi não é possível afirmar que o elemento seja somente oriundo do aporte da lama vermelha. O cobre nas águas superficiais estão em concentrações menores que 0,020 mg/L e nas águas subterrâneas é inferior a 1 µg/L.

A ingestão de altas doses pode acarretar, no homem, irritação e corrosão da mucosa, problemas hepáticos, renais, irritação do sistema nervoso e depressão.

As atividades humanas responsáveis pela introdução de cobre na água são: corrosão de tubos de cobre e de latão por águas ácidas, algicidas, fungicidas usados na preservação da madeira e indústria de mineração, fundição, galvanoplastia e refino.

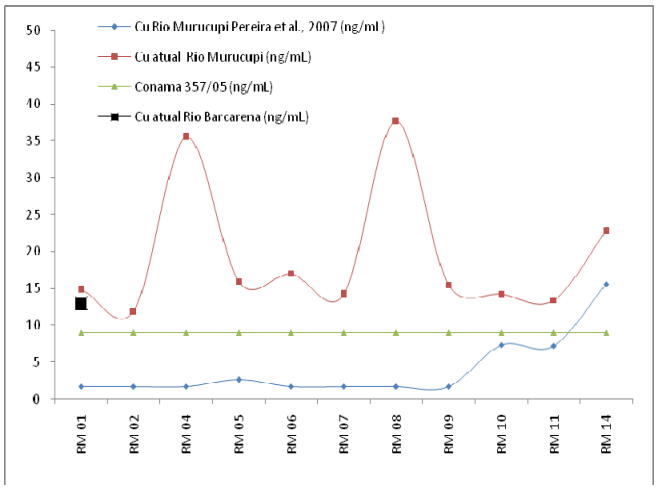

Figura 4. Distribuição do cobre no rio Murucupi

Os portadores da Doença de Wilson não conseguem eliminar o cobre do organismo, que tem, pois, um efeito cumulativo nestes pacientes.

Para os peixes, muito mais que para o homem, as doses elevadas de cobre são extremamente nocivas. Os peixes morrem pela coagulação do muco das brânquias e conseqüente asfixia (ação oligodinâmica) esta pode ter sido também outra causa provável da morte dos peixes no rio Murucupi. É prejudicial à saúde humana e confere sabor às águas. Segundo pesquisas efetuadas, são necessárias altas concentrações de cobre por dia na água para produzirem intoxicações humanas com lesões no fígado.

O ferro (média = 798,34±137,98 ng/mL) esteve acima da resolução (<300 ng/mL) em todos os pontos avaliados variando de 610,80 a 1041,00 ng/mL (figura 5).

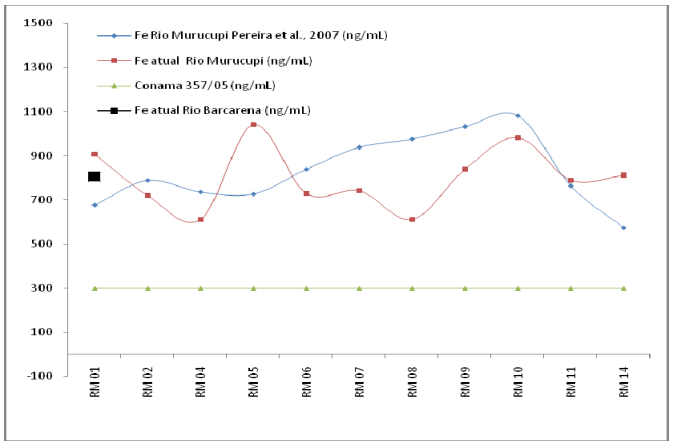

Figura 5. Distribuição do ferro no rio Murucupi

O ferro se manteve nos mesmos níveis encontrados por Pereira et al. (2007) e em relação aos níveis encontrados no rio Barcarena. Devido os valores encontrados no rio Barcarena serem semelhantes aos valores encontrados no rio Murucupi não é possível afirmar que o elemento seja somente oriundo do aporte da lama vermelha. Embora o ferro faça parte da geoquímica local níveis de até 1041,0 ng/mL não são comuns nos rios da Amazônia. Nos trabalhos realizados pelo LAQUANAM em outros rios da região o ferro variou de 191,5 a 564,9 ng/mL, valores em torno de três vezes menores aos valores encontrados no rio Murucupi (tabela 3).

O ferro livre é tóxico porque ele pode catalisar quimicamente a oxidação de lipídios e outras biomoléculas; proteínas específicas ligadas controlam o transporte extracelular e o armazenamento intracelular. É um elemento persistentemente presente em quase todas as águas subterrâneas em teores abaixo de 0,3 mg/L. Suas fontes são minerais escuros (máficos) portadores de Fe: magnetita, biotita, pirita, piroxênios, anfibólios. Em virtude de afinidades geoquímicas quase sempre é acompanhado pelo manganês. O ferro no estado ferroso (Fe^{2+}) forma compostos solúveis, principalmente hidróxidos.

Em ambientes oxidantes o Fe^{2+} passa a Fe^{3+} dando origem ao hidróxido férrico, que é insolúvel e se precipita, tingindo fortemente a água. Desta forma, águas com alto conteúdo de Fe, ao saírem do poço são incolores, mas ao entrarem em contato com o oxigênio do ar ficam amareladas, o que lhes confere uma aparência nada agradável. Apesar do organismo humano necessitar de até 19 mg de ferro por dia, os padrões de potabilidade exigem que uma água de abastecimento público não ultrapasse os 0,3 mg/L. Este limite é estabelecido em função de problemas estéticos relacionados à presença do ferro na água e do sabor ruim que o ferro lhe confere. O ferro, assim como o manganês, ao se oxidarem se precipitam sobre as louças sanitárias, azulejos, roupas, manchando-as. Águas ferruginosas são aeradas antes da filtração para eliminar o ferro.

CONCLUSÕES

Os resultados comprovaram que ocorreu comprometimento da água do rio Murucupi por ocasião de vazamentos de lama vermelha na área industrial de Barcarena. O alumínio em altas concentrações pode ter contribuído para a grande mortandade de peixes ocorrida no local.

REFERÊNCIAS

[1]. BAIRD, C. Environmental Chemistry. 2. ed. Ontario: University of Western Ontario, 1999. 557 p.

[2]. CHAPMAN, D. et al. Selection of water quality variables. apud: WHO and UNEP. London, E & FN Spon. 2ª ed. behalf of UNESCO, Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring, 1992.

[3]. ESTEVES, Francisco de Assis. Fundamentos da Limnologia. Rio de Janeiro, Ed. Interciência, 575p. 1988.

[4]. NEMERY, B. Metal toxicity and the respiratory tract . European respiratory Journal. 3: 202-219, 1990.

[5]. PEREIRA, S. F. P. . Relatório Final do Projeto Estudo da poluição por elementos tóxicos em matrizes biológicas - local do futuro reservatório da hidrelétrica de Belo Monte - rio Xingu. 2006. (Relatório de pesquisa).

[6]. PEREIRA, S. F. P. . Relatório final do projeto Estudo hídrico da represa de tucuruí com ênfase aos aspectos químicos, biológicos, sócioambiental e estatísticos.. 2007. (Relatório de pesquisa).

[7]. PEREIRA, S. F. P.; OLIVEIRA, G. R. F.; COSTA, Ana Araújo; Pinto, M E A; COSTA, Ostene Carlos Nogueira; SILVA, C.S.; SALES, R. S.; SILVA, J. S. E.; OLIVEIRA, J. S.; MORAIS, S. H. S.; MIRANDA, R.G.; ALVES, D T V. Qualidade dos recursos hídricos da Amazônia rio Tapajós avaliação de caso em relação aos elementos maiores, menores e traço. In: IV SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE, 2009, Rio de Janeiro. PAS para a PAZ. Rio de Janeiro : UFRJ, 2009. v. 1. p. 695-698.

[8]. PEREIRA, S.F.P.; LIMA, M. A.; FREITAS, K. H.; MESCOUTO, C. S.; SARAIVA, A. F. Estudo químico ambiental do rio Murucupi - Barcarena/PA, área impactada pela produção de alumínio. Revista Ambiente e Água - An interdisciplinary Journal of Applied Science, 2(3):62-82, 2007.

[9]. PIRES, Otílio Othon. Caracterização de elementos traço na água da foz do Rio Amazonas. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Pará. 2005.110p.

[10]. SALGADO, P. E. T. Toxicologia dos metais. apud OGA, S. Fundamentos de toxicologia. São Paulo, 5(2): 443-460,1996.

[11]. SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª ed. Ver. São Paulo: Edgard Blücher. Vol. 1, 1989.

[12]. SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª ed. Ver. São Paulo: Edgard Blücher. Vol. 1, 1989.

[13]. WHO - World Health Organization. Aluminum. Environmental Health Criteria 194, Geneva, 1997

[14]. YABE, M. J. S. e OLIVEIRA, E. de. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. Química Nova, V. 21, n. 5, p. 551-556, 1998.