

Cobalto em Águas Subterrâneas: poluição, anomalia geoquímica, erro analítico ou padrão ambiental restritivo?

Sabrina M. Regattieri¹; Marcos Ceccato¹; Reginaldo A. Bertolo²

RESUMO

O cobalto tem sido frequentemente detectado em água subterrânea de aquíferos supostamente não-contaminados em concentrações mais elevadas que o padrão ambiental vigente no Estado de São Paulo (5 µg/L), o que vem gerando suspeitas de que erros analíticos pudessem ser as principais razões para estas ocorrências. Os resultados do estudo realizado apontam que este problema deve ocorrer por conta da associação dos seguintes fatores: (1) o valor do padrão ambiental para cobalto é restritivo em comparação com outros padrões; (2) a técnica analítica de metais por ICP-MS oferece baixos valores de limites de quantificação e que seguramente são compatíveis com este padrão ambiental; e (3) o cobalto frequentemente detectado acima dos padrões (poucos ppbs) pode ter origem natural ou ligada a alterações nas condições geoquímicas naturais do aquífero devido à ação humana. O metal tem forte ligação geoquímica com o manganês, exibindo correlação positiva de concentrações, tanto em solo como em água.

ABSTRACT

Cobalt has frequently been detected in groundwater from supposed pristine aquifers in concentrations higher than the current environmental standard valid in São Paulo state (5 µg/L). Consequently, suspicions have been raised that analytical errors could be the main reason for these occurrences. The results of this study indicate that the problem may be associated with the following factors: (1) the environmental standard for cobalt is too restrictive in comparison to other standards; (2) the ICP-MS analytical technique is the one that offers a very low quantitation limit that is compatible with this environmental standard; and (3) the frequently detected concentrations of cobalt (few ppbs) above the standard may have a natural origin or may be associated with modifications of the natural geochemical conditions of the aquifer due to anthropogenic activities; this metal has a strong geochemical relationship with manganese and their contents have a positive correlation, both in soil and water.

Palavras-chaves: cobalto; padrão ambiental; aquífero; geoquímica

1 Bioagri Ambiental Ltda. R. Aujovil Martini 197, Piracicaba, SP. F. 19.3417-4700. Email s.regattieri@bioagriambiental.com.br;
2 CEPAS-IGc-USP. Rua do Lago 562 Cidade Universitária, São Paulo, SP. F.11.3091-4243. Email bertolo@usp.br

1 - INTRODUÇÃO

Recentemente, a comunidade da área ambiental tem observado a detecção frequente de cobalto em amostras de água subterrânea em valores acima do padrão ambiental vigente no Estado de São Paulo (5 µg/L – CETESB, 2005). Em muitas ocasiões, o cobalto não fazia parte dos metais que compunham os possíveis poluentes existentes nas áreas sob investigação ambiental, o que gerava suspeitas de que erros analíticos pudessem ser as principais razões para estas ocorrências.

Neste trabalho, o ponto de partida considerado é que, além do possível erro analítico, o problema da ocorrência de cobalto em água pode também ter origem: (1) na própria ocorrência de poluição por cobalto; (2) na possível anomalia geoquímica natural no aquífero; e (3) na mobilização do cobalto de minerais ocasionada por alterações nas condições geoquímicas naturais do aquífero por ação humana. Para avaliar estas possibilidades, ainda que em caráter introdutório, foram realizadas algumas atividades, como (1) a análise de traçadores de cobalto em 17 amostras no ICP-MS; (2) o tratamento de dados históricos de análises de 550 amostras de solo, 2886 de água superficial e 26757 de água subterrânea, para fins de interpretação geoquímica; e (3) uma discussão sobre os padrões ambientais nacionais e internacionais para cobalto.

2 – A TÉCNICA DE ICP-MS PARA ANÁLISE DE METAIS

A Bioagri é um dos poucos laboratórios privados que utilizam a técnica de ICP-MS para análises de metais em água, enquanto que a técnica de ICP-OES é uma das mais comuns. No ICP-MS, as espécies iônicas são detectadas pela razão entre a massa atômica e a carga e os resultados fornecem limites de detecção e de quantificação bem mais baixos que o ICP-OES para todos os metais. Com relação ao Co, os limites de detecção e de quantificação no ICP-MS são de 0,002 ppb e de 0,006 ppb, respectivamente, enquanto que o ICP-OES fornece valores de limites 4 ordens de magnitude maiores: 7 e 16 ppb, respectivamente. Desta forma, a técnica de ICP-MS é a única que verdadeiramente alcança e atende os limites da CETESB para o Co (5 ppb).

Resultados falsos positivos são possíveis de ocorrer no ICP-MS, especialmente por conta de efeito memória, efeito matriz e espécies poliatômicas. Entretanto, a Bioagri exerce um controle de qualidade de suas análises, com análises frequentes de brancos, spikes e traçadores. Especificamente com relação ao Co, um teste realizado em 17 amostras de água, com concentrações de Co variando de 0 a 300 µg/L e spikes adicionados variando de 8 a 300 µg/L, resultaram numa porcentagem média de

recuperação de 96% (mediana de 93%, mínimo de 84% e máximo de 113%), o que representa um excelente resultado.

Historicamente, a Bioagri realizou cerca de 30000 análises de água para Co no ICP-MS, sendo 90% deste total em água subterrânea e o restante em água superficial. Nestas, o elemento foi detectado em concentrações acima de 5 ppb em apenas 5% das amostras. Nas amostras de água subterrânea, o índice de ocorrência de detecção acima de 5 ppb é maior (20%), indicando que a água subterrânea é um meio mais propício para a ocorrência do Co. Na maioria das análises realizadas, o limite de quantificação praticado foi menor que 0,1 ppb, valor 50 vezes menor que o padrão ambiental.

3 – GEOQUÍMICA DO COBALTO

O Co é um elemento de transição que geoquimicamente se assemelha ao ferro, substituindo-o em vários minerais. A coprecipitação e a adsorção do Co em óxidos de manganês são indicados como os fenômenos mais importantes que controlam o Co em águas naturais (Hem, 1985). Análises de solo realizadas para Co e Mn (Figura 1A) atestam a significativa correlação existente entre estes elementos na fase sólida.

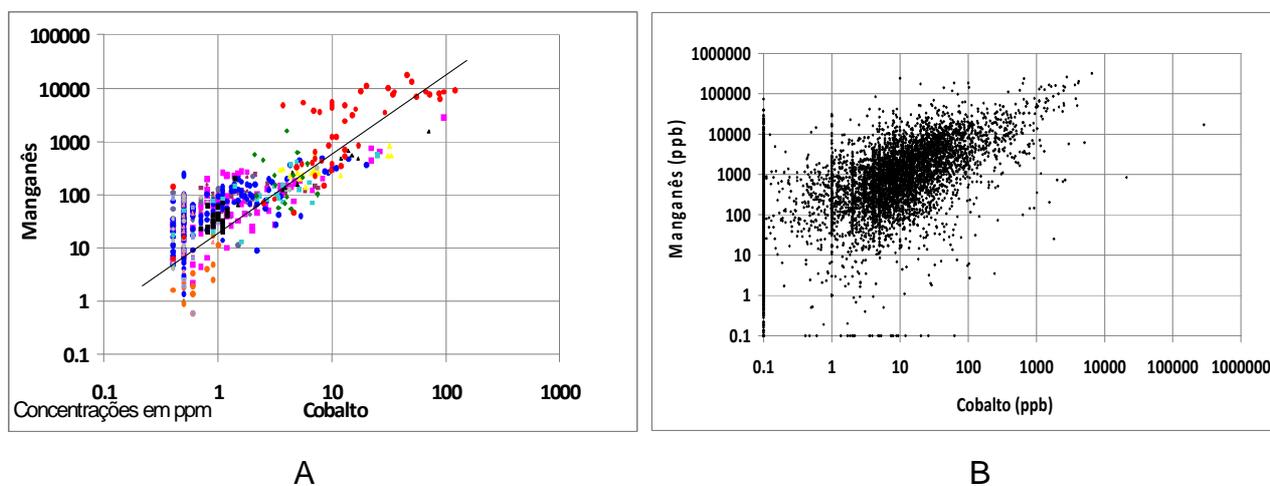


Figura 1. A: Correlação entre Co e Mn em solo (base de 550 análises).;

B: Correlação entre Co e Mn dissolvidos em água subterrânea (base de 26757 amostras)

Hem (1985) indica que o Co em águas naturais pode apresentar concentrações que alcançam alguns $\mu\text{g/L}$ e que, por conta da sua geoquímica estar relacionada com a do Mn, suas concentrações variam de 1/100 a 1/10 das concentrações de Mn dissolvido. O Mn(VI), presente como óxidos em minerais, é reconhecido como um potencial receptor de elétrons em aquíferos contendo matéria orgânica em degradação, juntamente com outros potenciais receptores (Kehew, 2001). A biodegradação de compostos orgânicos por MnO_2 promove a liberação de Mn(II) para a água: $\text{C}_{\text{org}} + 2\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} +$

CO₂ + 2H₂O. A dissolução de óxidos de Mn pode mobilizar o Co adsorvido na sua superfície para água subterrânea. A Figura 1B apresenta a correlação entre o Co e o Mn em água subterrânea, indicando que as concentrações mais elevadas de Co estão relacionadas com ocorrência elevada de Mn na água. Tal situação indica que o Co pode ter sido indiretamente arrastado para a água juntamente com o Mn²⁺, como consequência da dissolução de óxidos de manganês.

4 – REFLEXÕES SOBRE OS PADRÕES AMBIENTAIS DO COBALTO

Grande parte dos problemas gerados com a detecção de Co em água acima do padrão está ligada com a diminuição do valor orientador da CETESB de 30 para 5 µg/L (CETESB 2001 e 2005). O atual valor orientador é mais restritivo que os padrões da USEPA da região IX (11 µg/L), Holandês (100 µg/L) e brasileiro federal (70 µg/L - Resolução CONAMA 420). O padrão de água superficial classe 1 é de 50 µg/L (Resolução CONAMA 357). A Resolução CONAMA 396 (classificação de água subterrânea), não indicou limite para o cobalto devido ao elevado valor de limite de quantificação praticável para o elemento (de 10 µg/L). Os padrões da CETESB e da USEPA região IX baseiam-se num mesmo valor de dose de referência (RfD_o=3E-4 mg/kg/dia), mas que ainda tem caráter provisório (PPRTV – *provisional peer-reviewed toxicity value*) e que está em processo de revisão pela USEPA. As planilhas de avaliação de risco da CETESB utilizam este valor de RfD_o e indicam que concentrações de 5 µg/L de Co já oferecem riscos não-carcinogênicos inaceitáveis para ingestão de água subterrânea. Outros valores de RfD_o menos restritivos são oferecidos pela RIVM (1.4E-3 mg/kg/dia – base do padrão holandês) e também pela ATSDR (1E-2 mg/kg/dia).

Uma discussão sobre os valores orientadores e da toxicidade do cobalto deve ser realizada, pois o atual padrão de 5 µg/L pode representar uma anomalia geoquímica natural do aquífero. A classificação de uma área nestas condições como “contaminada” pode gerar problemas econômicos desnecessários para a sociedade e, em particular, para o responsável legal pela área contaminada.

5 - REFERÊNCIAS

- CETESB. 2001. Rel. Vals. Orientadores, 231 p. <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>.
CETESB. 2005. Decisão de diretoria 195/2005. <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>.
HEM, J.D. 1985. USGS Water Supply paper n. 2254. 3rd edition. 263 p.
KEHEW, A.E. 2001. Applied chemical hydrogeology. Prentice-Hall. 368 p.