

IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO EM SEDIMENTOS DE FUNDO COLETADOS NA BAÍA DE SEPETIBA (RJ) POR MEIO DE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

Andreza P. Ribeiro¹, Ana M. G. Figueiredo¹, José O. Santos¹, Vinicius D. Cortez¹, Julio C. Wassermann²

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica, Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo-SP (andrezpr@usp.br).

²Departamento de Análise Geo-Ambiental, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense (UFF), Av. Litorânea, s/n, 24210-340 Niterói - RJ

RESUMO

Neste trabalho, a análise por ativação neutrônica instrumental (AANI) foi aplicada à determinação dos valores de concentração de 12 elementos, dentre os quais encontram-se metais como Zn, Co, Cr e semimetais como As e Se em amostras de sedimentos de fundo na baía de Sepetiba. Para a identificação das possíveis fontes de poluição e separação das contribuições de origem antrópica e naturais, os dados foram interpretados por meio de análise fatorial com extração por componentes principais (PCA). Uma análise de conglomerados foi utilizada com o propósito de confirmar os agrupamentos das variáveis segundo os coeficientes de correlação. Os elementos foram agrupados em fatores, conforme o seu comportamento geoquímico e de acordo com as características litológicas e da influência das atividades industriais na região.

1. INTRODUÇÃO

Os níveis crescentes de poluição em sistemas aquáticos e seus impactos na biota têm sido amplamente estudados nos últimos anos, em virtude do acelerado crescimento das atividades industriais em áreas costeiras (Wiese *et al*, 1997). A descarga de metais potencialmente tóxicos em tais ambientes causa um impacto ambiental devido à sua alta adsorção em sedimentos, excedendo 3 a 4 vezes as suas concentrações em água. Assim, o estudo da composição química destes sedimentos é altamente relevante, pois os elementos ali presentes podem contribuir significativamente para alterações na biodiversidade do meio, principalmente, quando são considerados os organismos marinhos que filtram água (Bryan *et al*, 1992). O conhecimento da composição química dos sedimentos também é importante quando há interesse em se conhecer os fenômenos de transporte do sistema, traçando um histórico da poluição no ambiente.

É sabido que a assimilação de alguns metais é essencial para os processos metabólicos dos organismos. Entretanto, sua capacidade de formar complexos com substâncias orgânicas pode elevar os níveis destes metais em até 1000 vezes a capacidade de assimilação e fixação nos tecidos, tornando-se tóxicos para os organismos. Esta contaminação por metais pode ser letal para toda biota, tais como plâncton, zooplâncton, peixes, pássaros e seres humanos (Coelho *et al*, 1996). Assim, o estudo da poluição de áreas costeiras tem sido alvo de políticas governamentais objetivando o crescimento econômico e industrial destas áreas, porém de forma sustentável.

Dessa forma, tem-se observado, nos últimos anos, o avanço tecnológico em termos computacionais e desenvolvimento de técnicas analíticas cada vez mais acuradas para a análise de amostras ambientais. Entretanto, a análise dos resultados está muito aquém da imensa quantidade de informações coletadas. Dessa forma, o emprego de técnicas estatísticas tem-se tornado uma ferramenta muito útil no entendimento dos fenômenos envolvidos no ambiente estudado (Landim, 2000).

Para este estudo, utilizou-se a análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) na determinação dos elementos As, Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sc, Se, U, Th e Zn em 47 amostras de sedimentos de fundo coletadas na baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Os dados foram interpretados por meio de análise fatorial com extração por componentes principais (PCA). O critério de Kaiser foi utilizado para determinar o número de componentes que explicam significativamente a variância total dos dados. Após rotação da matriz, por meio de uma rotação VARIMAX, as comunalidades foram analisadas para verificação das correlações entre os elementos em estudo e os fatores (Facchinelli *et al.*, 2000). Os elementos foram agrupados em fatores, de acordo com o seu comportamento geoquímico. Uma análise de conglomerados foi utilizada com o propósito de confirmar os agrupamentos das variáveis segundo os coeficientes de correlação. Os “escores” fatoriais, para cada fator, foram calculados e mapeados por meio de Krigagem ordinária.

A análise fatorial é um método que tem sido largamente utilizado em aplicações geoquímicas para identificar fontes de certos elementos em amostras ambientais e separar as contribuições antrópicas das contribuições naturais. Em conjunto com a análise fatorial, freqüentemente utiliza-se a análise de agrupamentos ou “cluster analysis” (CA), que serve para corroborar os resultados obtidos na análise fatorial (Landim, 2000).

A abordagem geoestatística foi adotada para uma melhor interpretação geoquímica dos resultados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

A Baía de Sepetiba localiza-se no Estado do Rio de Janeiro a aproximadamente 60 km na direção oeste da região metropolitana do Rio de Janeiro, e é uma baía semifechada com um espelho de água de 520 km². A baía é cercada por extensas áreas de manguezais que se desenvolvem, sobretudo, na parte Nordeste, resultado da própria configuração do relevo. Pode-se considerar a região da Baía de Sepetiba de suma importância, tanto pelo aspecto turístico e pesqueiro quanto pelo aspecto do desenvolvimento industrial (que está intimamente ligado à presença do Porto de Sepetiba), constituindo-se, neste sentido, num dos maiores pólos industriais do Estado do Rio de Janeiro. Esta situação, além de contribuir para com o agravamento da poluição proveniente dos efluentes líquidos, infere também o risco de poluição por acidentes no transporte de produtos, nas rodovias que cruzam a região. Atualmente a poluição ambiental mais relevante associada ao setor industrial é relacionada à contaminação ambiental por metais. Esta, embora decorrente do lançamento destes, em vários pontos do sistema hídrico da bacia, tem como principal compartimento os sedimentos do fundo da Baía de Sepetiba, em especial na sua porção leste, figurando a Cia Industrial

Mercantil Ingá (atualmente desativada), com lançamentos e derramamentos acidentais diretamente na costa, como principal geradora deste tipo de poluição (Pellegatti *et al*, 2001).

2.2. Amostragem

As amostras de sedimentos foram coletadas no segundo semestre de 2003. O número de estações de amostragem, para determinação das concentrações dos elementos estudados foi previamente definido, de modo a cobrir toda a área. Desta forma, construiu-se a malha de amostragem com 67 pontos de coleta, conforme apresenta a Figura 1. Os sedimentos foram coletados usando um amostrador busca-fundo de aço inoxidável tipo Van Veen (Rubio e Ure, 1993). Após a coleta, as amostras foram imediatamente acondicionadas em embalagens de polietileno e transferidas para um recipiente com gelo e, em seguida, transportadas para os laboratórios da UFF e do IPEN.

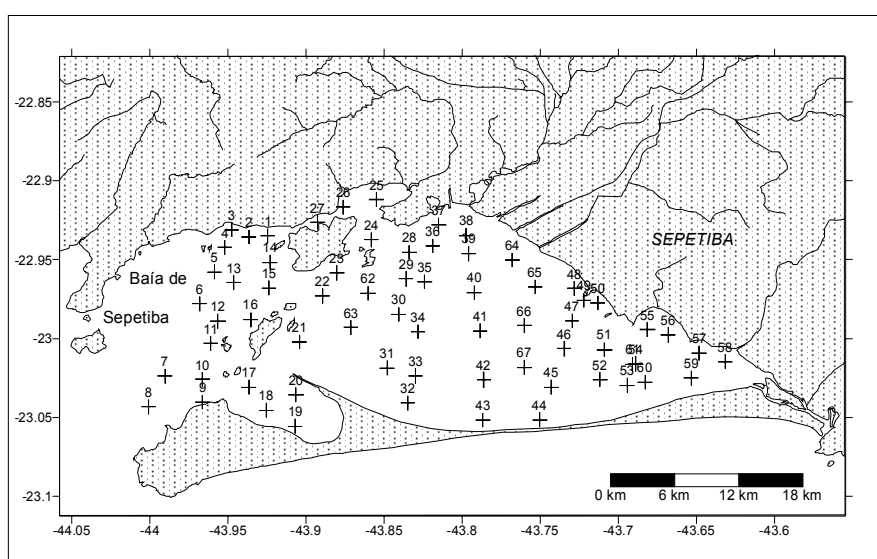


Figura 1: Estações de amostragem dos sedimentos de fundo da baía de Sepetiba

2.3. Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI)

Foram pesados cerca de 150 mg de amostra e do material de referência Buffalo River Sediment, em saquinhos de polietileno selados a quente. Além das amostras e do material de referência, foram pipetadas alíquotas de soluções padrão (SPEX-CERTIPREP), com concentrações conhecidas dos elementos, em papel de filtro Whatmann nº 40 (1cm²). Amostras e padrões foram irradiados por 16 horas sob fluxo de nêutrons térmicos de 10¹³ n cm⁻² s⁻¹, no reator nuclear IEA-R1 do IPEN. As medidas de radiação gama induzida foram realizadas em um espectrômetro de raios gama, consistindo de um detector de germânio hiperpuro modelo GMX2019. Foram realizadas duas séries de medidas, sendo a primeira cerca de 5 dias e a segunda cerca de 15 dias após a irradiação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise fatorial (AF) foi realizada a partir da matriz de correlação dos dados transformados, por meio de uma transformação logarítmica. Esta transformação tem por objetivo padronizar as variáveis, visto que estas possuem valores de concentrações em escalas de diferentes magnitudes. Na Tabela 1 são apresentados os valores de concentrações máximas e mínimas, médias e desvios padrões, para os elementos estudados e na Tabela 2 encontram-se os resultados obtidos na AF para estas variáveis.

Tabela 1: Valores de concentrações obtidos para os elementos estudados em mg kg⁻¹.

Concentração	As	Ba	Co	Cr	Cs	Fe(%)	Rb	Sc	Se	Th	U	Zn
<i>máxima</i>	14	628	16	133	10	10	280	16	2,4	23	7,5	1941
<i>mínima</i>	1,7	81	2	12	1	0,3	19	0,4	0,2	2	1,2	24
<i>média</i>	7	287	9	66	5	4	82	9	1	12	4	567
<i>desvio padrão</i>	4	113	4	33	2	2	39	5	0,5	6	2	506

Tabela 1: Variância Total Explicada para o conjunto de dados

Componentes	Autovalores		
	Total	% da Variância	% Acumulada
1	6,101764	46,93664	46,93664
2	1,942302	14,94079	61,87743
3	1,214906	9,34543	71,22286
Valores das cargas fatoriais (com 3 fatores escolhidos) para o conjunto de dados.			
Elementos	Fator 1	Fator 2	Fator 3
As	0,440606	-0,675181	0,344134
Ba	0,062618	0,718248	0,400870
Co	0,858874	-0,050264	0,426611
Cr	0,863550	0,052956	0,402790
Cs	0,824579	-0,109770	0,044727
Fe	0,812889	-0,067820	0,222545
Rb	0,243803	0,100279	0,819604
Sc	0,825961	-0,033317	-0,204273
Se	0,350949	0,538485	-0,203133
Th	0,606950	0,037627	0,603619
U	0,058372	-0,655297	-0,255425
Zn	0,804537	-0,116248	0,239013

De acordo com os autovalores obtidos na AF, com extração por meio da PCA, foi observado que 3 componentes principais explicam praticamente 72% da variância total dos dados. Para a escolha do número de componentes foi utilizado o critério de Kaiser (Facchinelli *et al.*, 2000), o qual considera apenas os componentes que apresentam autovalores maiores que 1. As

comunalidades indicaram que o modelo com 3 fatores explica significativamente as variáveis medidas. Ou seja, por meio da AF com apenas três fatores pôde-se explicar o comportamento de todo o conjunto de dados, sem perdas de informações consideráveis. *F1* inclui os elementos Co, Cr, Cs, Fe, Sb, Sc, Zn e Th; *F2* inclui As, Se, U e Ba e *F3*, apenas o Rb.

A matriz de componentes principais indicou que 8 elementos estão associados, mostrando altas cargas fatoriais para o Fator1. Da mesma forma, 4 elementos apresentam alta carga fatorial para o Fator 2 e apenas 1 elemento para o Fator 3. Estes resultados são apresentados na Figura 2

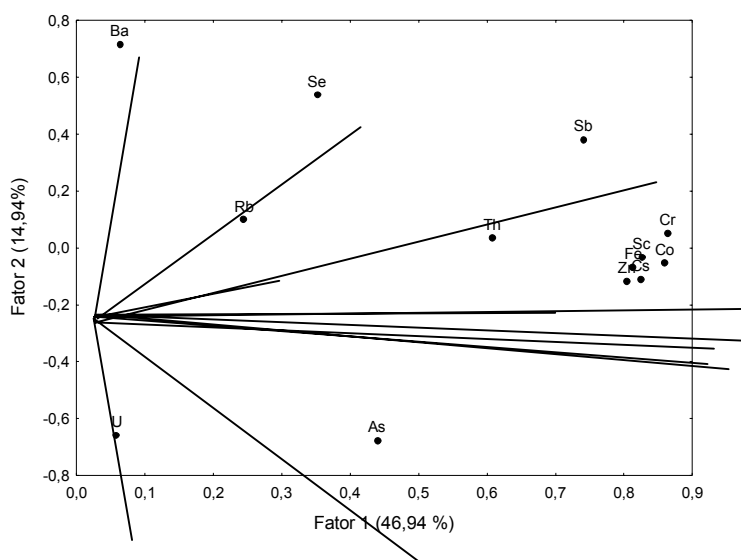


Figura 2: Representação das cargas fatoriais obtidas para o conjunto de dados.

F1: Este fator possivelmente está associado à descarga dos efluentes industriais, uma vez que agrupou a maioria dos metais, como é o caso do Zn, que é um dos principais contaminantes da baía, visto que, uma grande quantidade deste elemento foi lançada na baía, em virtude do vazamento de um dique de rejeitos, em 1996, da metalúrgica Ingá, que atualmente se encontra desativada. Assim, o primeiro fator pode ser considerado antrópico, mas deve-se levar em consideração que os elementos Sc e Th, que também são incluídos no fator 1, não devem ter suas origens associadas aos “inputs” antrópicos e, sua origem mais provável está associada às características químicas do próprio sedimento, que deve ser enriquecido por estes metais.

F2: Os elementos com carga fatorial alta para o F2 As, Se, U e Ba provavelmente estão associados à litologia da região, uma vez que não há um histórico de “inputs” antrópicos destes elementos na baía. Por outro lado, de acordo com Pellegatti (2000) que estudou testemunhos coletados na baía de Sepetiba, as concentrações mais altas observadas para As foram encontradas sempre no topo do testemunho, sugerindo que, mesmo não sendo os valores de concentrações considerados de risco para todo o sistema aquático, a origem do As também pode estar associada a uma origem antrópica e este elemento, por algum motivo, teve seu descarte na baía cessado. Com relação ao Ba, outros autores encontraram altas concentrações do elemento na porção noroeste da baía, que é uma região de deposição marinha (Lacerda *et al.*, 1987), o que confirma ser a água do mar a principal fonte emissora deste elemento (Pellegatti, 2000). Portanto, o F2 pode ser interpretado como fator litogênico.

F3: Este fator incluiu apenas o Rb que, da mesma forma do Sc e Th, deve ter sua origem relacionada às características químicas do sedimento ou à litologia da região, uma vez que, também, para este elemento, não existe histórico de problemas de contaminação na baía de Sepetiba.

CA: A análise de conglomerados foi realizada para confirmação dos agrupamentos das variáveis obtidas pela AF. O método usado foi “weighted-pair group average” baseado nos coeficientes de correlação (coeficiente de Pearson). Este método é o mais apropriado para evidenciar a correlação entre as variáveis (Le Maitre, 1982). Os resultados desta análise estão representados na Figura 3. Não se observaram discrepâncias significativas nos resultados obtidos, quando estes foram comparados com a AF apresentada anteriormente. Na Figura 3 pode-se observar 3 grupos principais; os mesmos observados na AF.

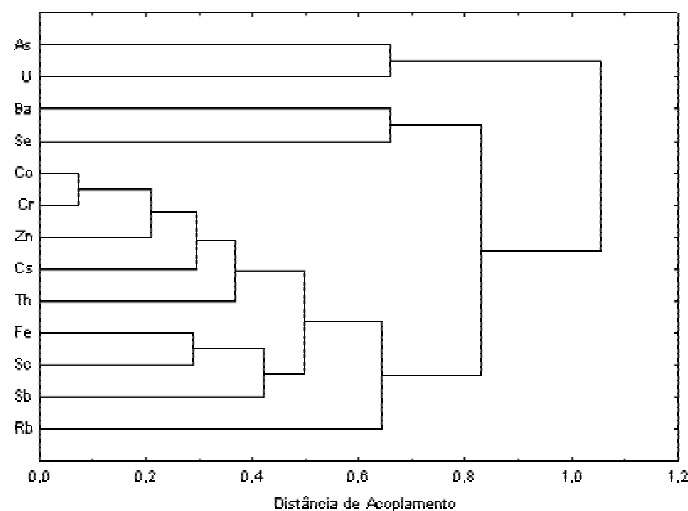


Figura 3: Dendrograma para o conjunto de dados, com 12 variáveis (n = 47), utilizando o coeficiente de correlação de Pearson.

Os parâmetros relacionados à estrutura espacial dos dados foram determinados por meio da maximização da função de verossimilhança, utilizando a biblioteca GeoR do programa computacional R (Ribeiro e Diggle, 2001). Embora, estas funções tenham sido maximizadas em relação a cada parâmetro por meio de métodos computacionais, na Figura 4 do perfil logaritmo da função de verossimilhança (“profile log-likelihood”) é possível observar, aproximadamente, os parâmetros que tornam a função máxima, onde: $\sigma^2 = 0,7571$; $\phi = 5,4458$ e $\tau^2 = 0,1868$.

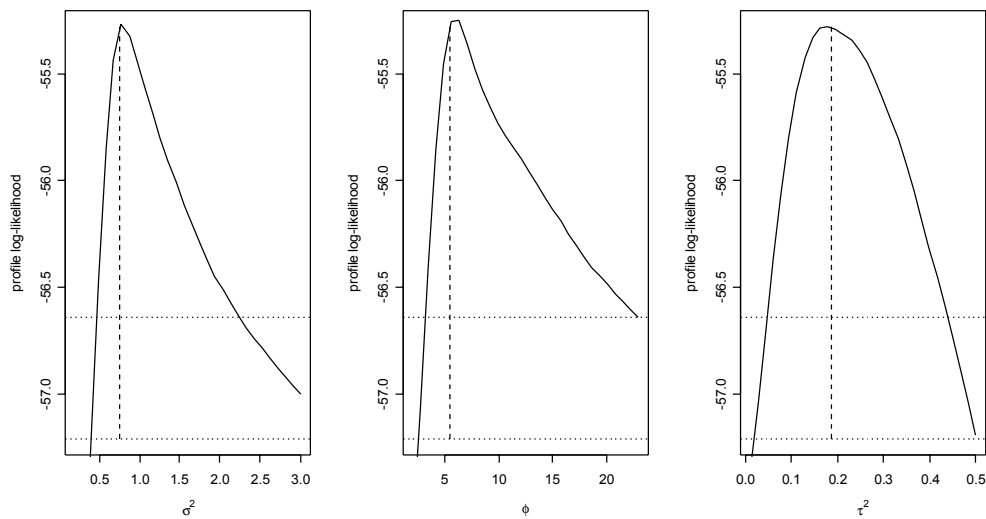


Figura 4: Perfis da função de verossimilhança para os parâmetros encontrados pela maximização da função em relação a cada parâmetro.

Aplicando-se os estimadores, apresentados na Figura 4, no interpolador de krigagem ordinária, obteve-se o mapa referente aos “escores” fatoriais para F1 (Figura 5).

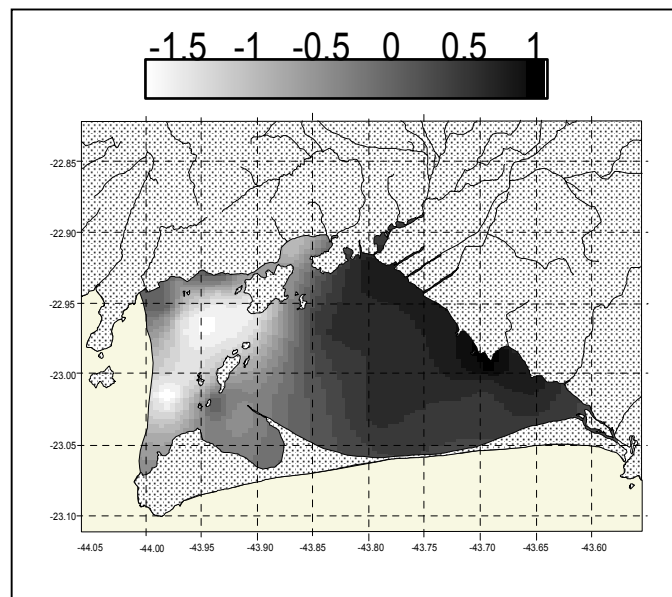


Figura 5: Mapa dos “escores” fatoriais para F1.

De acordo com a Figura 5, observa-se que a distribuição espacial para o F1, mais uma vez, confirma a forte associação deste fator com ações antrópicas, uma vez que, o mapeamento

deixou claro que os maiores “escores” fatoriais estão na região nordeste da baía, próximos às desembocaduras dos rios Guandu e Canal de São Francisco.

4. CONCLUSÕES

Os resultados da análise fatorial com extração por meio dos componentes principais, para os 12 elementos estudados, e a “posteriori” confirmação utilizando a análise de conglomerados, identificou 3 fatores principais que controlam a variabilidade destes elementos. Para o F1, assume-se que o mesmo está associado às atividades industriais e outras contribuições antrópicas. O mapa de “escores” para F1 deixa bem claro esta observação. Com relação aos F2 e F3, possivelmente estão associados às características geoquímicas da região, onde a Baía de Sepetiba está inserida.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro

REFERÊNCIAS

BRYAN, G. W., LANGSTON, W. J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments to United Kingdom estuaries. *Environmental Pollution*, v. 76, p. 89-131, 1992.

COELHO, V. M. B., FONSECA, M. R. M. B. (coord). **Projeto regional sobre avaliação e controle do lançamento de substâncias tóxicas em águas superficiais. Estudo do Rio Paraíba do Sul (CEPIS-OPS/FEEMA/CETESB)**, 1996.

FACCHINELLI, A., SACCHI, E., MALLEEN, L. **Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils**. *Environmental Pollution*, 114, 313-324, 2000.

LACERDA, L. D., REZENDE, C. E., SILVA, C. A. R., WASSERNAN, J. C. **Metallic composition of sediments from mangroves of the S. E. Brazilian coast**. In: International conference on heavy metals in the environment, São Francisco, p. 464-466, 1987.

LANDIM, P.M.B. **Análise estatística de dados geológicos multivariados**. DGA, IGCE, UNESP/RIO CLARO, Lab. Geomatématica, Texto Didático 03, 96pp., 2000.

LE MAITRE, R.W. **Numerical Petrology**. Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam, 1982.

PELLEGATTI F, FIGUEIREDO, AMG, WASSERMAN, JC. Neutron activation analysis applied to the determination of heavy metals and other trace elements in sediments from Sepetiba bay (RJ), Brazil. **Geostandards Newsletter, The Journal of Geostandards and Geoanalysis**, v. 25, p. 307-315, 2001.

PELLEGATI, F. **Determinação de metais pesados e outros elementos em sedimentos da Baía de Sepetiba (RJ), por ativação neutrônica**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.

RIBEIRO JR., P.J. e DIGGLE, P.J **geoR: A package for geostatistical analysis**. R-NEWS Vol 1, No 2. ISSN 1609-3631, 2001.

WIESE, S. B. O.; MACLEAD, C. L., LESTER, J. N. **A recent history of metal accumulation in the sediments of the Thames estuary**. Estuaris, v. 20, p. 483-493, 1997.