

AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE DE METAIS E SEMI-METAIS EM SEDIMENTOS COLETADOS EM DIFERENTES PERÍODOS NA BAÍA DE SEPETIBA (RIO DE JANEIRO - BRASIL)

Vinicius D. Cortez¹; Andreza P. Ribeiro¹, Ana M. G. Figueiredo¹, José O. Santos¹, 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, Av. Litorânea, s/n, 24210-340 Niterói - RJ

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo aplicar a técnica de análise por ativação com nêutrons (AAN) para determinação dos elementos As, Cr e Zn em sedimentos coletados na baía de Sepetiba, em agosto de 2003, e comparar os resultados com os valores de concentração obtidos para estes elementos em 1998, em trabalho prévio (Pellegatti *et al.*, 2001). Dessa forma, pôde-se avaliar a mobilidade espacial dos elementos, nos últimos seis anos, utilizando um modelo geoestatístico. Por meio dos parâmetros de estruturação espacial dos dados, foram gerados mapas de concentração por krigagem ordinária, que constitui um interpolador espacial exato.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, discussões ligadas ao meio ambiente já fazem parte do cotidiano das pessoas. A preocupação com o avanço tecnológico, de uma maneira equilibrada, onde os danos à natureza sejam mínimos, deixou de ser assunto de interesse apenas de ambientalistas. A população, em geral, tem consciência de que todos somos responsáveis por um desenvolvimento sustentável e que cabe a cada um de nós fazer sua parte.

Assim, dentro do contexto de poluição ambiental, tem-se dispensado especial atenção para os sistemas aquáticos, onde a contaminação por metais e outros elementos tóxicos, provenientes principalmente de rejeitos industriais, tem aumentado consideravelmente. Daí a necessidade da utilização de técnicas analíticas precisas e desenvolvimento de novos procedimentos de análises que contribuam na determinação dos teores dos elementos, em determinada área estudada, fornecendo informações a respeito dos danos sofridos em tal região. Por outro lado, tão importante quanto à determinação das concentrações dos elementos é a interpretação dos dados obtidos para as amostras estudadas. Dessa forma, a geoestatística tem sido uma ferramenta de interpretação de resultados, amplamente utilizada em estudos ambientais e tem se mostrado bastante eficiente na elucidação dos processos geoquímicos que podem ocorrer em determinado local.

Neste trabalho aplicou-se a análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) para a determinação dos elementos As, Cr e Zn em 47 amostras de sedimentos coletadas na baía de

Sepetiba, Rio de Janeiro. Os dados obtidos foram tratados geoestatisticamente e as conclusões foram comparadas com o estudo feito por Pellegatti *et al.* (2001) que analisou 28 amostras de sedimentos da mesma região, coletados em 1998. O objetivo deste estudo comparativo é obter informações a respeito do comportamento e da mobilidade destes elementos na baía ao longo dos últimos anos, utilizando um modelo geoestatístico. Por meio dos parâmetros de estruturação espacial dos dados, foram gerados mapas de concentração por krigagem ordinária, que constitui um interpolador espacial exato, linear, não tendencioso e de variância mínima, que utiliza uma ponderação proporcional às distâncias euclidianas entre pontos a serem preditos e os pontos amostrados na superfície de interpolação (Matheron, 1963).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

A Baía de Sepetiba localiza-se no Estado do Rio de Janeiro, entre as latitudes 22°54' e 23°04'S e as longitudes 43°34' e 44°10'W, com área de aproximadamente 450 km² (Figura 1). Apresenta forma alongada, limitando-se a Norte e a Leste pelo continente, ao Sul pela Restinga de Marambaia e a Oeste, pela Baía de Ilha Grande. Seu maior comprimento é de 43 km no sentido leste-oeste e sua maior largura é de 17 km no sentido norte-sul, com perímetro de aproximadamente 123 km. A bacia hidrográfica apresenta área aproximada de 1800 km². Está 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.

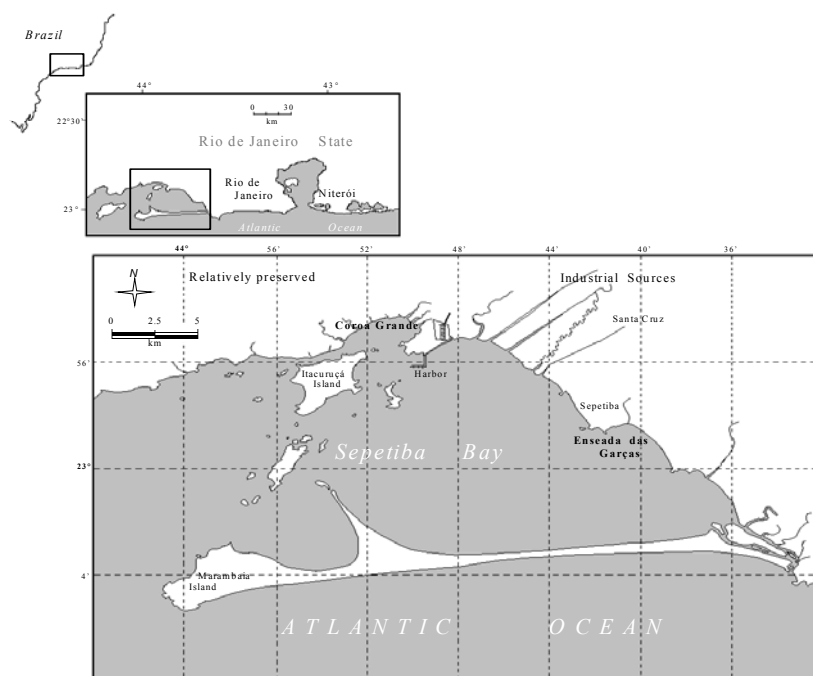


Figura 1. Localização da Baía de Sepetiba

A presença do Porto de Sepetiba, por um lado, trouxe à região um grande desenvolvimento econômico, mas, por outro, trouxe as consequências negativas dos impactos ambientais

gerados pelas indústrias da região e pela população que começou a se instalar, indevidamente, próximas a este pólo industrial.

2.2. Amostragem

A etapa de campo aconteceu na primeira semana de agosto de 2003. As estações de coleta foram determinadas previamente dividindo-se a baía em quadrantes, de modo a se ter amostras representativas de toda a área. 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 colocadas em saquinhos de polietileno, descartando as partes em contacto com o metal, para evitar contaminação. As amostras foram, então, transferidas para um recipiente com gelo, guardadas a 4° C, transportadas para o laboratório e congeladas a -20° C.

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, estes foram acondicionados em saquinhos de polietileno selados a quente. Além das amostras e do material de referência, foram pipetadas alíquotas de soluções padrão (SPEX), 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. Foram realizadas duas séries de contagens, a primeira 5 dias e a segunda 15 dias após a irradiação das amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas análises exploratórias via estatísticas descritivas, obtendo-se os valores médios de concentrações para os elementos (As, Cr e Zn), variância, coeficiente de assimetria, bem como outros indicadores da distribuição dos valores encontrados. Verificada a dependência espacial foram ajustados variogramas teóricos aos variogramas experimentais, utilizando o método dos mínimos quadrados ordinários. O mesmo tratamento estatístico foi feito para os dados obtidos por Pellegati *et al.* (2001). A Tabela 1 mostra alguns parâmetros encontrados para as amostras de sedimento coletadas em 2003 e 1998.

Tabela 1: Parâmetros estatísticos obtidos para os elementos estudados nas amostras de sedimentos coletadas em diferentes períodos.

	As		Cr		Zn	
Parâmetros	2003	1998	2003	1998	2003	1998
Média	7 mg kg ⁻¹	7 mg kg ⁻¹	65 mg kg ⁻¹	60 mg kg ⁻¹	567 mg kg ⁻¹	964 mg kg ⁻¹
Desvio padrão	4 mg kg ⁻¹	3 mg kg ⁻¹	32 mg kg ⁻¹	30 mg kg ⁻¹	508 mg kg ⁻¹	784 mg kg ⁻¹
Coef. assimetria	-0,018	-0,41	0,019	0,014	0,86	1,00
Efeito pepita (τ^2)	0,8824	1,4571	0,0	0,0	2,4222	0,0
Patamar (σ^2)	3,7757	16,8683	220,7408	204,4584	15,8501	195,7198
Alcance (ϕ)	0,3178	1,9172	1,0733	1,8915	4,4371	2,9299
Lambda (λ)	0,6	1,2	0,8	0,8	0,21	0,38
Modelo	Exponencial	Matérn $\kappa=1,5$	Matérn $\kappa=1,5$	Matérn $\kappa=1,5$	Exponencial	Matérn $\kappa=1,5$

*O selênio não foi analisado no trabalho de Pellegati *et al.*, 2001

A importância do variograma está associada à determinação da estrutura de correlação espacial dos dados. A seguir são apresentados os variogramas e os mapas de concentrações gerados a partir dos parâmetros estatísticos encontrados. As Figuras 2a e 2b referem-se ao elemento As para as amostras de sedimentos coletadas em 2003, enquanto que, as figuras 3a e 3b são referentes às amostras coletadas em 1998 (Pellegatti *et al.*, 2001).

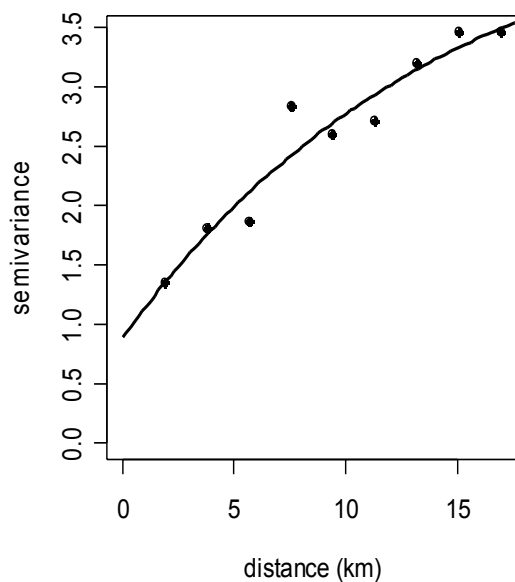


Figura 2a: Variograma do elemento As, ajustado por mínimos quadrados com função de correlação exponencial (dados de amostragem de 2003)

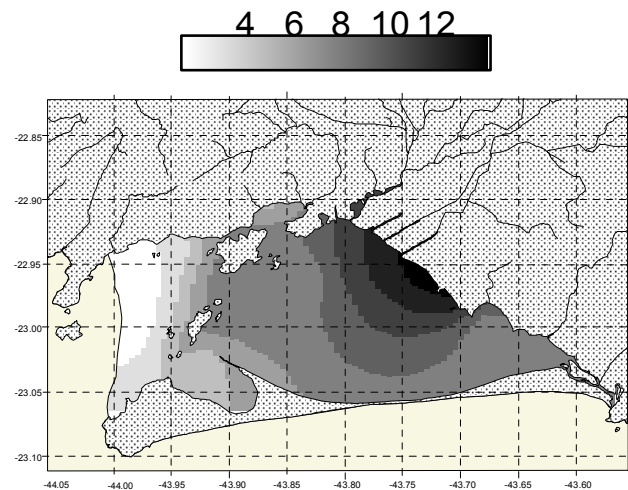


Figura 2b: Mapa de distribuição da concentração de As, nas amostras coletadas em 2003.

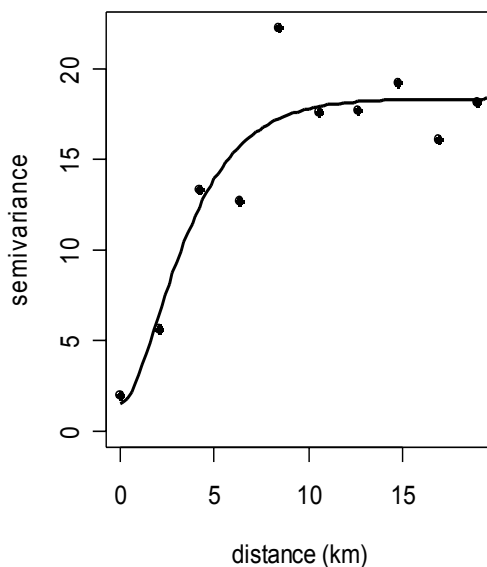


Figura 3a: Variograma do elemento As, ajustado por mínimos quadrados com função de correlação tipo Matérn - $\kappa=1,5$ (dados de amostragem de 1998).

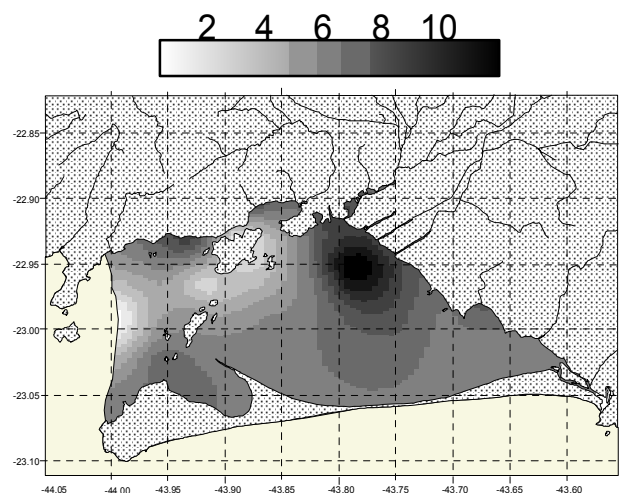


Figura 3b: Mapa de distribuição da concentração de As, nas amostras coletadas em 1998.

Comparando-se os mapas de concentração do As para os diferentes períodos de coleta, pode-se observar que o este elemento segue o mesmo padrão de distribuição, ou seja, as menores concentrações são observadas na porção noroeste e sudoeste da baía, enquanto que, os maiores teores de As são encontrados na região nordeste, região próximas às desembocaduras dos rios Guandu e Canal de São Francisco, os quais são os principais responsáveis pelo *input* de efluentes contaminantes na baía. Nas figuras 4a, 4b, 5a, 5b, 6a, 6b, 7a e 7b, são apresentados os variogramas e os mapas de distribuição das concentrações para os elementos Cr e Zn, nos diferentes períodos de coleta. Com relação aos elementos Cr e Zn pode-se observar o mesmo comportamento do As. Além disso, para o elemento Cr, as concentrações encontradas são da mesma ordem de grandeza, entre 12 e 133 mg kg⁻¹ nas amostras coletadas em 2003, e entre 7 e 141 mg kg⁻¹ nas amostras coletadas em 1998 (Pellegatti *et al.*, 2001). Contudo, apesar de o Zn ter se comportado de maneira semelhante ao As e ao Cr, alguns valores de concentração encontrados por Pellegatti *et al.* (2001), foram bem maiores, próximos a 3000 mg kg⁻¹, enquanto que a maior concentração encontrada, até o momento, para o Zn, na coleta de 2003, foi de 1941 mg kg⁻¹. Tal fato pode estar associado ao acidente provocado pela Companhia Ingá Mercantil, que em 1996 foi responsável pelo lançamento na baía de uma grande quantidade dos metais Zn e Cd, devido ao vazamento de um de seus diques de rejeitos. Ainda assim, apesar de os valores de concentração obtidos para Zn estarem abaixo de 3000 mg kg⁻¹, estão longe de serem considerados adequados, de acordo com alguns critérios de qualidade de sedimentos (Mozeto, 2001).

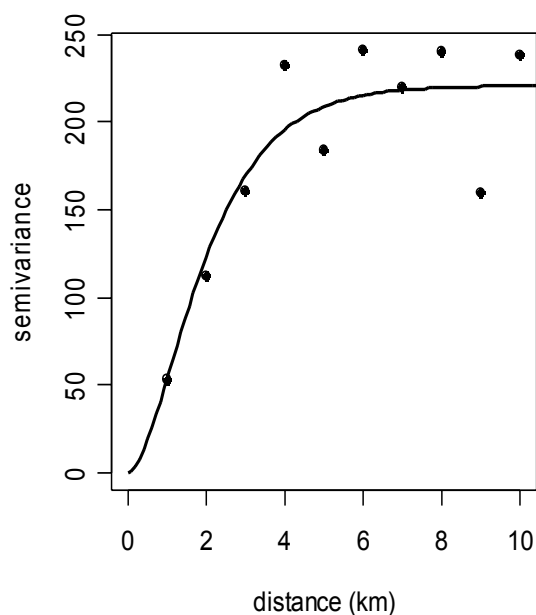


Figura 4a: Variograma do elemento Cr, ajustado por mínimos quadrados com função de correlação tipo Matérn - $\kappa=1,5$ (dados de amostragem de 2003).

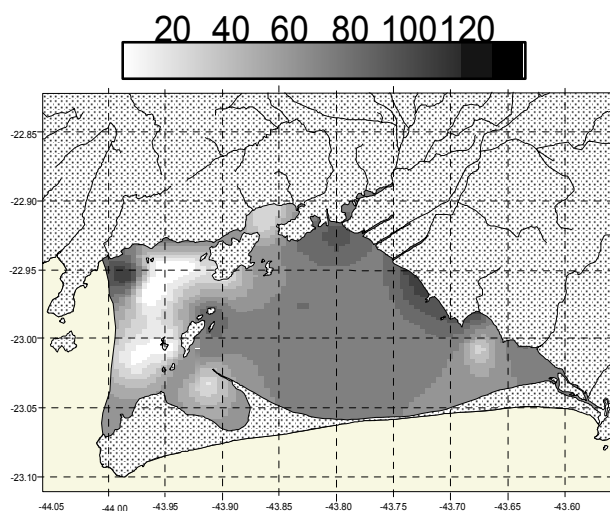


Figura 4b: Mapa de distribuição da concentração de Cr, nas amostras coletadas em 2003.

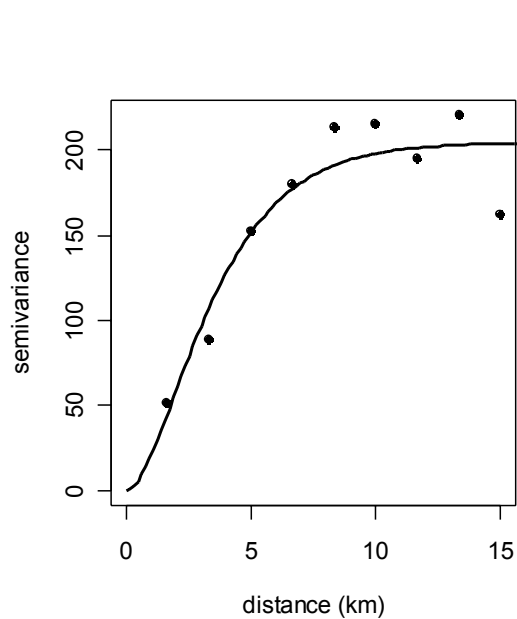


Figura 5a: Variograma do elemento Cr, ajustado por mínimos quadrados com função de correlação tipo Matérn - $\kappa=1,5$ (dados de amostragem de 1998).

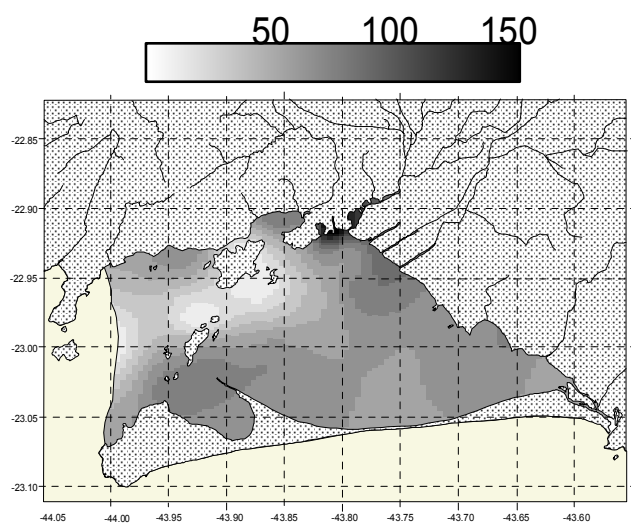


Figura 5b: Mapa de distribuição da concentração de Cr, nas amostras coletadas em 1998.

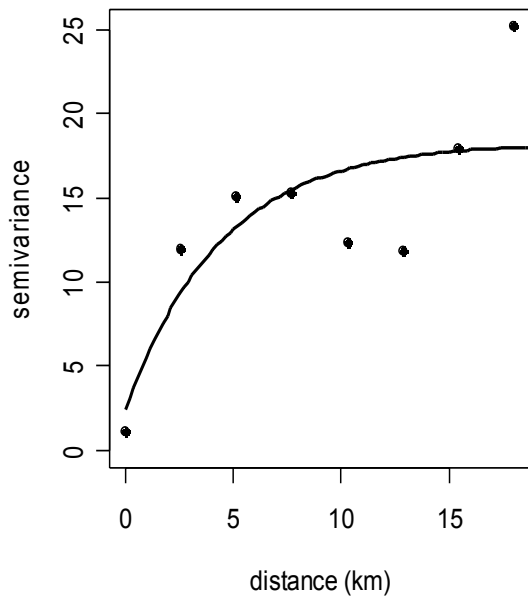


Figura 6a: Variograma do elemento Zn, ajustado por mínimos quadrados com função de correlação tipo exponencial (dados de amostragem de 2003).

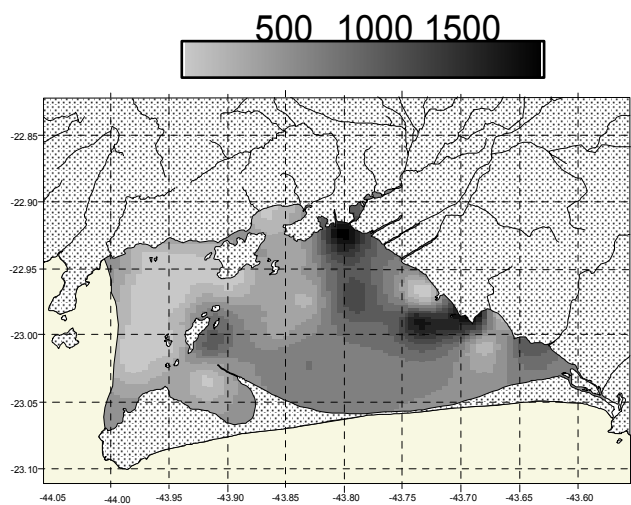


Figura 6b: Mapa de distribuição da concentração de Zn, nas amostras coletadas em 2003.

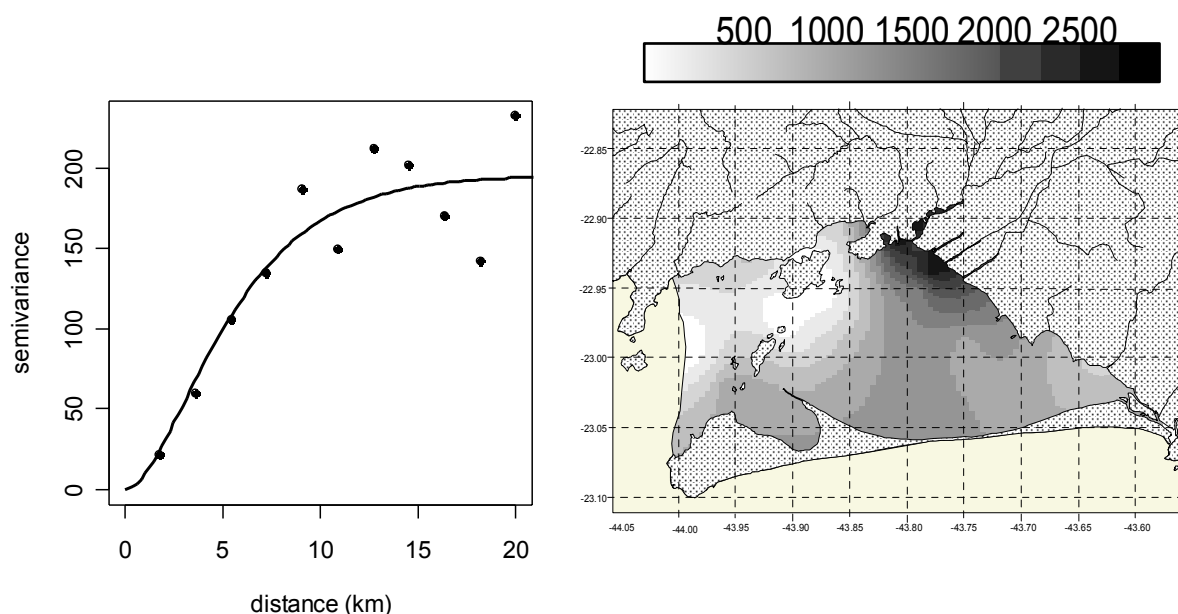


Figura 7a: Variograma do elemento Zn, ajustado por mínimos quadrados com função de correlação tipo Matérn - $\kappa = 1,5$ (dados de amostragem de 1998)

Figura 7b: Mapa de distribuição da concentração de Zn, nas amostras coletadas em 1998.

4. CONCLUSÕES

A parametrização da estrutura de correlação espacial entre as estações amostradas, nos permitiu avaliar a evolução temporal dos elementos químicos estudados. De acordo com os mapas obtidos, foi possível verificar que nenhum dos elementos sofreu uma mobilidade espacial significativa. O mesmo fenômeno foi observado para o elemento Zn, por meio do estudo modelo de atenuação, proposto por Wassermann (Ribeiro *et al*, 2005), onde este elemento apresentou as maiores atenuações (ou menor mobilidade) nos pontos de maiores concentrações. Os comportamentos observados para os três elementos analisados neste estudo, podem estar associados às barreiras geoquímicas encontradas na baía de Sepetiba.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- MATHERON, G. **Principles of geostatistics**. Econ. Geology, v. 58, p. 1246-1266, (1963).
- MOZETO, A.A. **Critérios de qualidade de sedimentos (CQS) para metais pesados: fundamentos teóricos e técnicos para implementação**. Relatório FAPESP, Janeiro 2001, 86p., (2001).
- PELLEGATTI F., FIGUEIREDO, A.M.G., WASSERMAN, J.C. **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 25, 307-315, (2001).

RIBEIRO, A.P., FIGUEIREDO, A.M.G., WASSERMANN, J.C., SANTOS, J.O., CORTEZ, V.D. **Mobility of Zn in bottom sediments from Sepetiba Bay, Rio de Janeiro**. International Conference on Heavy Metals in the Environment, Rio de Janeiro, Brazil, June 05 to 09, (2005).

RUBIO, R. E. URE, A.M. **Approaches to Sampling and Sample Pretreatments for Metal Speciation in Soils and Sediments**. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 51, 205-217, (1993).