

PROCEDIMENTO DE FRACIONAMENTO E MODELAGEM GEOESTATÍSTICA PARA AVALIAÇÃO
DOS TEORES, DISPONIBILIDADE E MOBILIDADE DE COBRE EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE
SEPETIBA-RJ

Ribeiro A.P.¹, Figueiredo A.M.G.¹, Santos J.O.¹, Cotrim M.¹, Dantas E.¹, Wasserman, J.C.², Silva Filho E.²

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Caixa postal 11049, CEP 05422-970. São Paulo – SP
(e-mail: andrezpr@usp.br).

² Instituto de Geociência, Universidade Federal Fluminense (UFF), Av. Litorânea s/n, CEP 24210-340, Niterói – RJ

ABSTRACT

This work aimed to assess copper contamination and mobility in sediments from Sepetiba bay, Rio de Janeiro, where an industrial park composed by about 400 plants, basically metallurgical, is responsible for the input of large amounts of metals, releasing their effluents either directly into the bay or through the local rivers. Copper total concentration, the acid-volatile sulfides (AVS) and the concentration of simultaneously extracted metals (Σ SEM) were determined in 65 sediment samples collected throughout Sepetiba bay. A geostatistical approach, the attenuation of concentrations model, which aims to estimate the metal mobility was employed. The results obtained showed that Cu presented higher concentrations in the northeastern area, near the entrance of the rivers into the bay. The comparison between copper concentrations with the Canadian Sediment Quality Guidelines (TEL and PEL) showed that Cu levels were below PEL, suggesting low probability of toxicological effects to the aquatic organisms. The ratio Σ SEM/AVS was below 1 in northeastern region indicating that in this area Cu is trapped in the sediment as sulfide. The geostatistical approach presented the highest attenuation values for Cu in the northeastern region of Sepetiba bay, indicating low mobility of this metal in this region of the bay, suggesting low availability which is in good agreement with the Σ SEM/AVS results.

Key-words: Copper; Sepetiba bay; Geostatistical model

1. INTRODUÇÃO

Na natureza, o cobre é considerado o mais móvel dos metais pesados em processo supergênicos. Entretanto, exibe uma grande habilidade à interação química com minerais e componentes orgânicos existentes em solos e sedimentos. Por isso, o cobre é considerado pouco móvel nestas amostras geológicas, apresentando, por exemplo, pequena variação no seu conteúdo total em perfis pedológicos (Kabata-Pendias e Pendias, 1992).

No caso de sedimentos, estes são considerados excelentes reservatórios para o cobre (além de outros metais e substâncias químicas). Devido à complexidade deste tipo de matriz geológica, não existe um consenso no meio científico com respeito aos valores de concentração de metais e outros elementos que podem ser considerados naturais, ou normais, para que uma dada amostra de sedimento possa ser considerada não contaminada. Nos chamados Valores Guias de Qualidade de Sedimentos (VGQS) canadenses, a concentração de cobre (em mg kg^{-1}) é de 35.7, para o índice TEL (do inglês: *Threshold Effect Level*), e 197 para o índice PEL (*Probable Effect Level*). O TEL representa o limite superior de concentração de um determinado elemento ou composto químico no sedimento, onde não foram observados efeitos significativos à biota. Os valores de concentração (de um elemento) que se encontram abaixo do respectivo valor do TEL não são considerados como nocivos para organismos aquáticos. O PEL representa o limite inferior de concentração, no qual são frequentes, ou sempre associados, efeitos negativos à biota, ou seja, o valor do PEL indica a menor concentração associada a efeitos adversos à biota (CCME, 1999).

A baía de Sepetiba, localizada a 60 quilômetros na direção Oeste da região metropolitana do Rio de Janeiro, vem sendo submetida, nas últimas décadas, a um considerável desenvolvimento populacional e industrial, contando hoje com aproximadamente 400 indústrias (em sua maioria metalúrgicas) instaladas nas bacias de drenagem da baía, as quais lançam seus resíduos diretamente na baía ou nos corpos d'água da região. Além disso, o Porto de Sepetiba trouxe muitos investimentos industriais para a área. Toda esta expansão industrial e urbana resultou em uma série de impactos ambientais, devido ao lançamento de efluentes domésticos e industriais, os quais são ricos em metais pesados e outras substâncias potencialmente tóxicas.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a contaminação, disponibilidade e mobilidade de cobre em sedimentos de fundo coletados na baía de Sepetiba-RJ, por meio da determinação da concentração total de cobre nos sedimentos:

XI Congresso Brasileiro de Geoquímica

Arribá, Sol Paris, 21-26/10/07

mañ - CD Rom

12677

12677^o

utilização de um procedimento de fracionamento (Σ SEM/AVS) e de um modelo geoestatístico que se baseia na distribuição espacial das concentrações determinadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Amostragem

A etapa de campo aconteceu na primeira semana de agosto de 2003. As 65 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 Urc. 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^o C, transportadas para o laboratório e congeladas a -20^o C.

2.2. Análises de Cobre

Para a determinação das concentrações totais de cobre, as amostras de sedimentos foram digeridas em forno microondas, utilizando-se o procedimento de digestão EPA 3052 (US-EPA3052). As análises de cobre foram realizadas por ICP OES (Spectro Flame M120E-Spectro).

Para a extração ácida dos sedimentos e as análises para determinação das concentrações de sulfeto (AVS) e dos metais extraíveis (SEM) seguiu-se a metodologia descrita por Machado *et al.* (2004).

2.3 Modelo de Atenuação das Concentrações

O modelo de atenuação das concentrações proposto neste estudo baseou-se no trabalho de Wasserman & Queiroz (2004). Utilizando-se os dados de concentração total gerou-se um mapa de isolinhas, no qual foram traçadas radiais. Várias radiais foram inseridas, de modo a se cobrir toda a área onde a baía de Sepetiba estava inserida. Em seguida, criou-se um arquivo, no programa SURFER, com as coordenadas e a concentração dos pontos onde as radiais cortavam as linhas de isotores. Este arquivo foi exportado para o Excel, onde a distância (*D*) entre os pontos consecutivos foi calculada trigonometricamente pelas suas coordenadas geográficas. O valor da atenuação (*A*), para cada intervalo de isolinha, foi calculado utilizando-se a equação: $A = \Delta[Me] D^{-1}$, onde $\Delta[Me]$ é a diferença entre a concentração da primeira isolinha e a segunda, e *D* é a distância entre duas isolinhas consecutivas. Novamente, no programa SURFER, foi gerado o mapa de atenuação para o cobre.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta a distribuição das concentrações totais de cobre nas amostras de sedimentos analisadas. A Tabela 1 apresenta a concentração média obtida para o metal, bem como os valores de concentração mínima e máxima e os respectivos pontos de ocorrência, além dos valores TEL e PEL (CCME, 1999).

Tabela 1. Concentração média do cobre, em mg kg⁻¹, e valores os de TEL e PEL para este elemento.

Elemento	Média (mg kg ⁻¹)	Faixa (mg kg ⁻¹)	Ponto Concentração mínima	Ponto Concentração máxima	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)
Cobre	13,9	1,6 - 33,0	15	50	35,7	197

De acordo com a Tabela 1, pode-se observar que os valores de concentração obtidos para o cobre ficaram abaixo do valor recomendado pelo índice TEL, indicando que é muito improvável a ocorrência de efeitos negativos à biota de Sepetiba, provocados por este metal. Karez *et al.* (1994) também encontraram, na baía de Sepetiba, teores de cobre em *Padina gymnospora* da mesma ordem de grandeza das concentrações encontradas em algas da baía do Ribeira, local considerado controle, mostrando não haver disponibilidade deste metal na área de estudo. De acordo com o mapa de distribuição espacial do cobre (Fig. 1), as maiores concentrações do metal foram observadas nas porções Nordeste e Sudeste da baía, fato associado à entrada dos principais rios, Guandu, Guarda e Canal de São Francisco, que despejam os efluentes industriais na região. Em 1996, a FEEMA coletou e analisou metais em 36 amostras de sedimentos de Sepetiba, aplicando um extração parcial com ácido clorídrico 0,1 N (FEEMA, 1998). Segundo Fiszman *et al.*, (1984), esta extração corresponde a uma fração biodisponível para os organismos. O estudo feito pela FEEMA

permitiu concluir que as concentrações observadas para sete elementos, dentre os quais o cobre (que apresentou concentração máxima de 28 mg kg^{-1}), não representavam risco efetivo de contaminação. Da mesma forma, as concentrações do metal neste estudo seguiram o mesmo padrão de distribuição observado pelo órgão ambiental do Rio de Janeiro (FEEMA, 1998).

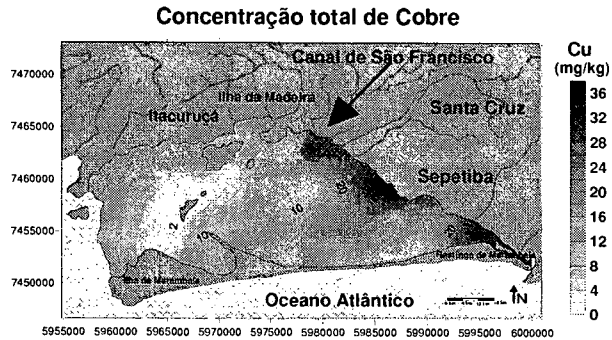


Fig. 1: Variação da concentração total de cobre ao longo da baía de Sepetiba.

Os resultados obtidos para o cobre na extração ácida são apresentados na figura 2. Da mesma forma como observado na figura 1, este metal apresentou as maiores concentrações na porção Nordeste da baía. Entretanto, os teores obtidos para cobre também ficaram abaixo do valor recomendado pelo TEL ($35,7 \text{ mg kg}^{-1}$), indicando que este elemento não oferece risco a biota de Sepetiba.

A concentração de AVS na baía mostrou-se bastante variável e mais alta na porção Nordeste, indicando que, nesta região, devido à maior concentração de sulfeto, os metais estão retidos no sedimento, não oferecendo risco à biota (Ribeiro, 2006). Entretanto, deve-se ressaltar que, de acordo com alguns autores (Di Toro *et al*, 1992, entre outros), a ausência de sulfeto no sedimento não implica, obrigatoriamente, em sua toxicidade, uma vez que a matéria orgânica e a granulometria também são parâmetros que interferem na disponibilidade do metal. O modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ fornece informações a respeito da concentração disponível do metal, que pode causar toxicidade em organismos bentônicos. Assim, para a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ (Fig 3), foram observados valores abaixo de 1 em praticamente toda a região Nordeste da baía, sugerindo uma potencial retenção de metais, devido à alta concentração de sulfeto no local.

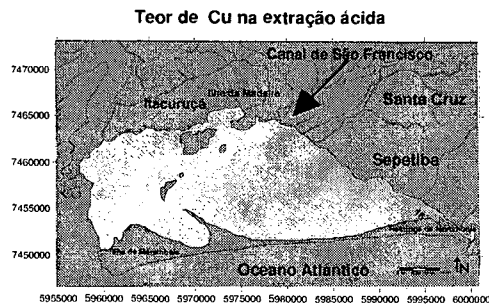


Fig. 2: Cobre obtido na extração ácida.

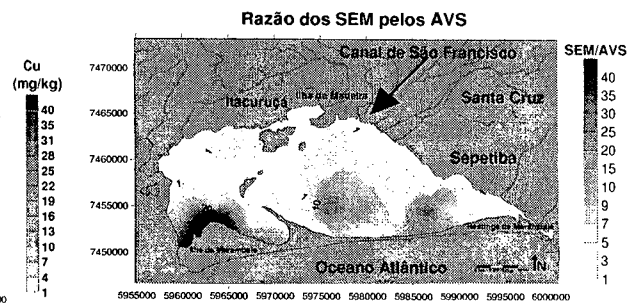


Fig. 3: Distribuição da razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ na baía.

3.2 Modelo de atenuação

A partir dos dados de concentração total, foi possível aplicar o modelo de atenuação (Fig. 4) proposto neste trabalho. O modelo fornece informações a respeito da mobilidade do metal, uma vez que simula o comportamento do elemento à medida que vai se afastando do local onde está mais concentrado. Segundo a proposta do modelo de atenuação, os mapas gerados a partir das concentrações totais dos elementos devem mostrar regiões onde a retenção do metal é alta (maior valor de atenuação) e conseqüentemente a disponibilidade é baixa, ou seja, as informações obtidas no modelo de atenuação devem ser opostas às obtidas no modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, que fornece informações a respeito das regiões onde há maior disponibilidade dos metais.

permitiu concluir que as concentrações observadas para sete elementos, dentre os quais o cobre (que apresentou concentração máxima de 28 mg kg^{-1}), não representavam risco efetivo de contaminação. Da mesma forma, as concentrações do metal neste estudo seguiram o mesmo padrão de distribuição observado pelo órgão ambiental do Rio de Janeiro (FEEMA, 1998).

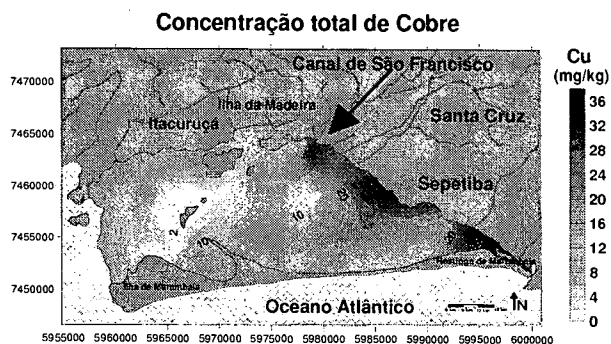


Fig. 1: Variação da concentração total de cobre ao longo da baía de Sepetiba.

Os resultados obtidos para o cobre na extração ácida são apresentados na figura 2. Da mesma forma como observado na figura 1, este metal apresentou as maiores concentrações na porção Nordeste da baía. Entretanto, os teores obtidos para cobre também ficaram abaixo do valor recomendado pelo TEL (35.7 mg kg^{-1}), indicando que este elemento não oferece risco a biota de Sepetiba.

A concentração de AVS na baía mostrou-se bastante variável e mais alta na porção Nordeste, indicando que, nesta região, devido à maior concentração de sulfeto, os metais estão retidos no sedimento, não oferecendo risco à biota (Ribeiro, 2006). Entretanto, deve-se ressaltar que, de acordo com alguns autores (Di Toro *et al.*, 1992, entre outros), a ausência de sulfeto no sedimento não implica, obrigatoriamente, em sua toxicidade, uma vez que a matéria orgânica e a granulometria também são parâmetros que interferem na disponibilidade do metal. O modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ fornece informações a respeito da concentração disponível do metal, que pode causar toxicidade em organismos bentônicos. Assim, para a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ (Fig 3), foram observados valores abaixo de 1 em praticamente toda a região Nordeste da baía, sugerindo uma potencial retenção de metais, devido à alta concentração de sulfeto no local.

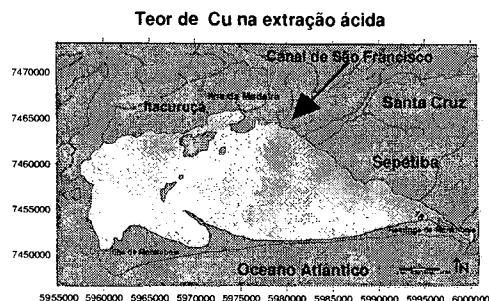


Fig. 2: Cobre obtido na extração ácida.

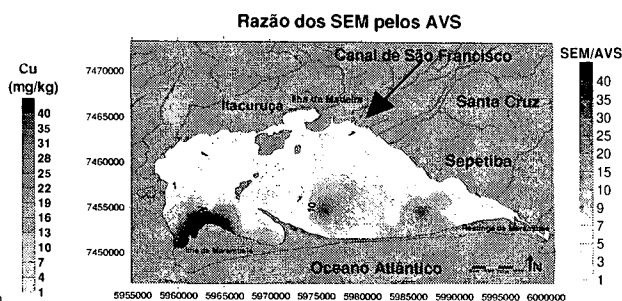


Fig. 3: Distribuição da razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ na baía.

3.2 Modelo de atenuação

A partir dos dados de concentração total, foi possível aplicar o modelo de atenuação (Fig. 4) proposto neste trabalho. O modelo fornece informações a respeito da mobilidade do metal, uma vez que simula o comportamento do elemento à medida que vai se afastando do local onde está mais concentrado. Segundo a proposta do modelo de atenuação, os mapas gerados a partir das concentrações totais dos elementos devem mostrar regiões onde a retenção do metal é alta (maior valor de atenuação) e conseqüentemente a disponibilidade é baixa, ou seja, as informações obtidas no modelo de atenuação devem ser opostas às obtidas no modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, que fornece informações a respeito das regiões onde há maior disponibilidade dos metais.

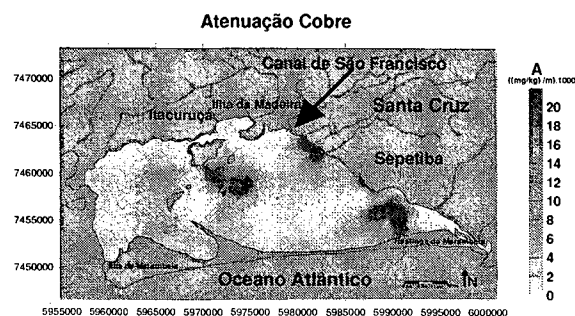


Fig. 4: Atenuação da concentração de cobre na baía de Sepetiba – RJ, de acordo com o modelo proposto.

A retenção do metal nas porções Nordeste e Sudeste da baía (Fig 4) era esperada, uma vez que este elemento também apresentou altas concentrações nestas regiões (Figs. 1 e 2). Esta baixa mobilidade do cobre pode estar associada às altas concentrações de sulfeto presentes na região (Ribeiro, 2006), ou à sua grande afinidade pela matéria orgânica (Reimann & Caritat, 1998). Tal fato explicaria os altos valores de atenuação observados na porção central da baía, próximo à Ilha de Itacuruçá. A comparação com o modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ mostrou que, as regiões que apresentaram os mais baixos valores da relação $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ (Fig. 3) são as mesmas regiões onde se pode observar maior retenção do metal, de acordo com o mapa de atenuação do cobre (Fig. 4). Dessa forma, pode-se observar que o modelo proposto conseguiu reproduzir, de maneira satisfatória, os resultados obtidos na extração ácida e cumpriu o objetivo de simular o comportamento do cobre na baía de Sepetiba.

4. CONCLUSÕES

Os teores de cobre encontrados nas amostras de sedimento de Sepetiba ficaram abaixo do valor recomendado pelo TEL, indicando que este metal não oferece risco aos organismos aquáticos da região.

O mapa de atenuação gerado para o cobre permitiu observar uma mobilidade mais restrita do elemento na região central da baía de Sepetiba e ao longo da saída dos rios afluentes (ao Norte), os quais podem estar atuando como barreira geoquímica. O despejo de sedimentos contaminados por meio dos rios, deve provocar a imobilização de vários elementos, além do cobre, aumentando suas concentrações nas proximidades de suas desembocaduras. As considerações feitas com os gráficos de atenuação concordam com as considerações feitas a partir do modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, mostrando que o modelo geoestatístico proposto forneceu informações coerentes a respeito da mobilidade e disponibilidade do cobre na baía de Sepetiba.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment. Protocol for derivation of Canadian sediment guidelines for protection of aquatic life. CCME-EPC-98E. Prepared by Environment Canada Guidelines Division, Technical Secretariat of CCME Task Group on water quality guidelines. Ottawa, Canada, 1999.
- Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J., Carison A.R., Ankley G.T. 1992. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 96-101.
- FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Avaliação da qualidade da água da bacia da baía de Sepetiba. Rio de Janeiro, 1 CD-ROM, 1998.
- Fizman M., Pfeiffer W.C., Lacerda L.D. 1984. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba bay, RJ. *Environ. Technol. Lett.*, **5**, 567-575.
- Kabata-Pendias A. & Pendias, H., 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*. 2nd Edition. Lewis Publications, Florida.
- Karez C.S., Magalhães V.F., Pfeiffer W.C. 1994. Trace metal accumulation by algae in Sepetiba bay, Brazil. *Environ. Pollut.*, **83**, n. 9, 351-356.
- Machado W., Carvalho M.F., Santelli R.E., Maddock J.E.L. 2004. Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in Southeast Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, **49**, 89-92.
- Reimann C. & De Caritat P. 1998. *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Springer-Verlag: Heidelberg.
- Ribeiro A. P. 2006. *Procedimentos de fracionamento comparado a modelo de atenuação para a avaliação de mobilidade de metais pesados em sedimentos da baía de Sepetiba, Rio de Janeiro*. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 148p.
- Rubio R. & Ure A.M. 1993. Approaches to Sampling and Sample Pretreatments for Metal Speciation in Soils and Sediments. *International J. Environ. Anal. Chem.*, **51**, 205-217.
- US-EPA United States Environmental Protection Agency Method 3052: microwave assisted digestion of sediments, sludges, soils and oils. 2003. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051.pdf>> - Acesso em 07/05/2004.
- Wasserman J.C. & Queiroz E.L. 2004. The attenuation of concentrations model: a new method for assessing mercury mobility in sediments. *Quim. Nova*, **27**, n.1, 17-21.