

DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS EM SEDIMENTOS DE DRENAGENS DO PARQUE ESTADUAL DA ILHA ANCHIETA - SP

Cláudio Ailton Nogueira*, Ana Maria Graciano Figueiredo* e Joel Barbujianni Sígolo**

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05442-970, São Paulo, Brasil

** Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo
Caixa Postal 11348
0522-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

O presente trabalho visa o estudo da geoquímica dos elementos metálicos em sedimentos de fundo de drenagens do Parque Estadual da Ilha Anchieta. O Parque Estadual da Ilha Anchieta, localizado na região norte do litoral de São Paulo, possui vários ecossistemas que ainda apresentam excelentes condições para o estudo de sua estrutura e funcionamento natural, uma vez que não sofreram ação antrópica intensa pelo menos nas últimas cinco décadas. Os sedimentos foram coletados em dois pontos de uma das principais drenagens da ilha. Foram identificados e quantificados 23 elementos, sendo: 10 metais (Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Rb, Sc, Ta e Zn), 8 lantanídeos (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb), 2 actinídeos (U e Th) e 3 não metais (As, Br e Sb). A determinação dos teores desses elementos foi realizada pela técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI) que tem sido largamente utilizada para a análise de sedimentos. Os resultados obtidos demonstram que a concentração dos elementos de interesse não variou significativamente em função da profundidade de coleta da amostra, mas as pequenas variações observadas estão correlacionadas com o tamanho das partículas das amostras. A exatidão e a precisão do método analítico foram avaliadas pela análise dos materiais geológicos de referência GS-N e Buffalo River Sediment. Os dados obtidos servirão de base para o conhecimento dos valores considerados naturais, já que o Parque Estadual da Ilha Anchieta é uma área preservada da ação antrópica.

Keywords: sediments, metals, INAA, geochemistry.

I. INTRODUÇÃO

O aumento da industrialização e de outras atividades do mundo moderno tem acelerado o ciclo biogeoquímico natural de muitos elementos, incluindo os metais pesados, causando um aumento na quantidade desses metais no meio ambiente. O estudo da contaminação de áreas costeiras, principalmente estuários de regiões tropicais, tem despertado grande interesse, devido ao alto grau de degradação e ao pequeno conhecimento dessas áreas [1].

A análise de sedimentos tem sido largamente utilizada para avaliar a qualidade de sistemas aquáticos em relação ao teor de metais pesados. Nos sistemas aquáticos, sedimentos representados por materiais detríticos depositados no fundo dos corpos de água são denominados sedimentos de fundo. Os sedimentos de fundo têm sido utilizados como monitores de contaminação por representarem um dos melhores meios para concentrar

metais nos ambientes aquáticos [2]. As partículas sedimentares de granulometria muito fina permanecem em suspensão e vão constituir os denominados particulados em suspensão. Um dos objetivos dos estudos de poluição com metais pesados em sedimentos de estuários são a compreensão dos fenômenos de transporte nesses complexos ecossistemas e o conhecimento histórico da poluição. A literatura sobre tais sistemas demonstra que os sedimentos atuam como reservatório ou fonte de metais pesados, aspecto que tem despertado interesse em diferentes investigações científicas neste campo [3].

Os metais de origem natural ocorrem principalmente como componentes traço de minerais detríticos. Podem originar-se a partir da erosão de rochas encaixantes e do perfil de alteração de solo, ou serem removidos de planícies aluvionares atingindo o meio aquoso. Tais metais podem ser transportados e posteriormente depositados nos sedimentos de fundo de lagos, rios e oceanos [4]. Os metais de origem antrópica podem ser provenientes de esgotos domésticos, efluentes

industriais, resíduos sólidos acondicionados de maneira inadequada, emissão de poluentes atmosféricos, etc. Estes, uma vez descarregados em águas superficiais, ou associam-se ao material particulado ou são transportados nas formas dissolvida e, eventualmente, coloidal. Dependendo da forma que o metal liga-se ao sedimento, é possível detectar se o mesmo acumula-se e/ou é liberado para o meio. A fração metálica ligada mais fortemente ao retículo cristalino dos minerais no sedimento (fase residual do sedimento) tem sido considerada como inerte, de forma que os metais não são solubilizados para o meio pelos processos físico-químicos comuns. Este caráter de fixação ou de remobilização vai definir o tempo de residência dos metais no sedimento, que vai depender de vários processos no meio físico aquoso.

Existem vários trabalhos que mostram que áreas como a baía de Guanabara [5], a baía de Sepetiba [6] e lagunas costeiras [7] estão sofrendo os impactos dos desmatamentos de encostas, aterros de manguezais, atividades industriais e portuárias, e crescimento demográfico. A erosão e assoreamento de rios, lagunas e baías, e o transporte de poluentes pelos rios vêm causando degradação nas áreas costeiras, aumentando os problemas de poluição. Assim, cresce a importância da preservação de áreas naturais remanescentes e de políticas públicas para a recuperação de áreas mais atingidas. Alguns ambientes, no entanto, têm mantido suas características originais quanto à contribuição natural de elementos químicos, incluindo metais, sem que sejam resultado de atividade antrópica contaminante. Tais ambientes representam o registro natural da existência de metais e servem de modelo das formas de disponibilidade e comportamento geoquímico destes metais no meio ambiente. A recomposição de áreas impactadas requer o conhecimento das suas condições naturais. No caso dos metais, a determinação das suas concentrações de base nos sedimentos é fundamental para a quantificação do grau de contaminação de um determinado ecossistema [8]. Da mesma maneira, os processos pelos quais os metais transitam entre os diferentes compartimentos do ecossistema também devem ser conhecidos para se estabelecer a capacidade desses ambientes para esses metais.

O presente trabalho faz um estudo preliminar da distribuição de elementos metálicos em sedimentos de fundo de drenagens do Parque Estadual da Ilha Anchieta, SP, visando determinar as variações de concentração e os principais carreadores geoquímicos que influenciam a composição dos sedimentos. A identificação e mensuração dos teores destes elementos servirão de base para o conhecimento dos valores naturais observados em área preservada de ação antrópica.

A técnica analítica utilizada para as análises dos elementos metálicos foi a Análise por Ativação com Nêutrons, que se baseia na medida da radiação gama induzida em uma amostra após a irradiação com nêutrons térmicos. Não apresenta erros sistemáticos, uma vez que os processos físicos envolvidos são muito bem conhecidos e as leis que regem o decaimento radioativo são rigorosamente exponenciais. Apresenta a grande vantagem de ausência do branco analítico pois, com exceção do manuseio da amostra

pré-irradiação, não existe o problema de contaminação da amostra pelos reagentes. Além disso, requer pequena quantidade de amostra.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

Área de Estudo

A Mata Atlântica já é alvo de inúmeras agressões ambientais, com a ocupação das áreas próximas ao litoral. Esta situação tende a acentuar-se intensamente no futuro próximo, considerando-se a manutenção da velocidade atual de urbanização de toda a extensão ao longo da Estrada Rio-Santos, o crescimento da indústria civil e a escassez de saneamento básico e de planejamento territorial responsável. O Parque Estadual da Ilha Anchieta (Figura 1), com características geológicas muito similares às da Serra do Mar, possui diversos ecossistemas, usualmente encontrados na costa sudeste brasileira, que ainda apresentam excelentes condições para o estudo de sua estrutura e funcionamento natural, uma vez que não sofreram ação antrópica.



Figura 1. Localização geográfica da Ilha Anchieta.

Amostragem e Procedimento Analítico

Foram coletadas colunas de até 40 cm de profundidade de sedimentos de fundo de uma das principais drenagens da Ilha Anchieta. Utilizou-se nestas coletas um amostrador do tipo *piston core* desenvolvido para esta finalidade. Estas amostras foram transportadas do campo até o laboratório sob refrigeração.

No laboratório as amostras foram congeladas e divididas em subamostras de 5 cm. Estas frações foram secas em estufa ventilada por um período de 48 horas a uma temperatura de 45 °C. Após a secagem foi separada e descartada a porção da amostra com granulometria superior a 2 mm. Uma alíquota de 5,0 g de cada amostra foi utilizada para a determinação da percentagem de sedimentos com granulometria inferior a 63 µm, os finos. Isto porque, é sabido que os metais estão presentes preferencialmente na fase de menor granulometria nos sedimentos [9]. A porção restante das amostras foi moída até granulometria inferior a 200 mesh para a análise de metais.

Para a AANI, foram pesadas cerca de 200 mg das amostras e dos materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM2704) e GS-N (IWG-GIT), que foram acondicionados em envelopes de polietileno. As amostras e os materiais de referência, junto com cerca de 10 mg de ferro metálico, que é usado como monitor de fluxo, foram submetidos a um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por um período de 16 horas no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. A radiação gama emitida pelos isótopos radioativos dos elementos de interesse na amostra foi medida em um sistema de espectrometria de raios gama composto por detector de Ge hiperpuro e eletrônica associada.

A concentração dos elementos de interesse na amostra foi determinada utilizando-se o método *quasi absoluto* k_0 , que dispensa a irradiação de padrões em conjunto com as amostras, mas que exige o controle das condições de irradiação no reator e o conhecimento da curva de eficiência do detector que será usado nas medidas da radiação gama induzida. As condições utilizadas para a implementação do método k_0 no laboratório de AAN estão descritas em trabalho anterior [10].

Foram realizadas duas séries de medidas para as amostras, a primeira depois de 5 dias do final da irradiação e a segunda após 15 dias. A precisão e a exatidão do método foram avaliadas pela análise de dois materiais de referência o Buffalo River Sediment (NIST SRM2704) e GS-N (IWG-GIT).

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A precisão e a exatidão do método analítico foram avaliadas por meio das análises dos materiais de referência Buffalo River Sediment e GS-N. Os dados obtidos concordaram com os valores certificados com erros relativos entre 2 e 10%, e boa precisão com desvios padrão relativos menores que 15%.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos para as concentrações dos elementos de interesse na fração superior dos sedimentos (0 a 5 cm de profundidade) dos pontos 1 e 2 de coleta, que distam, respectivamente, 100 e 200 m do início da drenagem, assim como as concentrações médias na crosta terrestre para rochas sedimentares (shale) [11]. A Tabela 1 mostra que os valores obtidos para os elementos analisados, em sua maioria, concordam ou são menores que os valores do shale, indicando que não há um enriquecimento de origem antrópica ou natural.

Para os elementos que apresentam concentrações maiores que o shale, acredita-se que o enriquecimento seja de origem natural, ou seja, estes elementos devem ocorrer em altas concentrações na composição litológica da região. O não enriquecimento dos elementos As, Cr e Zn colabora com essa teoria, já estes elementos podem ser considerados indicadores de atividades antrópicas.

Para confirmar-se essa hipótese, foram coletadas e estão sendo analisadas as composições química e

mineralógica de amostras das principais rochas que formam o complexo da Ilha Anchieta.

TABELA 1- Resultados obtidos para sedimentos de drenagem da Ilha Anchieta e valores para shale ($\mu\text{g.g}^{-1}$).

Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Shale
As	1,6 ± 0,3	3,5 ± 0,9	13
Ba	441 ± 33	446 ± 27	580
Br	3,0 ± 0,4	9,6 ± 0,7	4.0
Ce	125 ± 1	222 ± 0,9	80
Co	4,2 ± 0,1	4,6 ± 0,4	19
Cr	10 ± 1	28 ± 1	90
Cs	0,8 ± 0,1	2,1 ± 0,2	5
Eu	1,2 ± 0,1	1,93 ± 0,05	1.0
Fe (%)	4,15 ± 0,03	3,2 ± 0,2	4.7
Hf	51,9 ± 0,3	14,9 ± 0,1	2.8
La	66,5 ± 0,3	118 ± 1	92
Lu	0,52 ± 0,02	0,32 ± 0,02	0.7
Nd	43 ± 2	70 ± 2	24
Rb	43 ± 4	45 ± 3	140
Sb	0,20 ± 0,04	0,9 ± 0,2	1.5
Sc	7,1 ± 0,1	10,0 ± 0,1	13
Sm	4,9 ± 0,1	10,4 ± 0,1	6.4
Ta	2,6 ± 0,1	3,4 ± 0,2	1.8
Tb	0,8 ± 0,1	2,6 ± 0,1	1.0
Th	12,0 ± 0,3	23,4 ± 0,3	12
U	2,9 ± 0,2	1,3 ± 0,3	5.7
Yb	3,6 ± 0,2	2,4 ± 0,1	2.6
Zn	66 ± 5	61 ± 12	95

Na Figura 2 é apresentada a variação do percentual de material com granulometria menor que 63mm em função da profundidade de coleta do sedimento. Pode-se observar que para ambos os pontos de coletas ocorre uma diminuição do percentual de finos na profundidade de 15 a 20 cm.

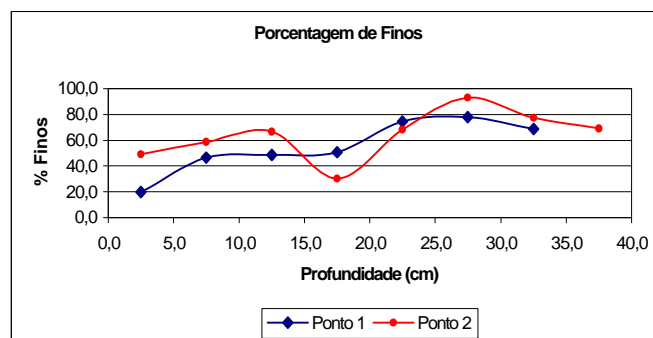


Figura 2. Variação do teor de finos com a profundidade.

Nas figuras 3a até 3f é apresentada a variação da concentração dos elementos As, Cr, Fe, La, U e Zn em função da profundidade de coleta dos sedimentos.

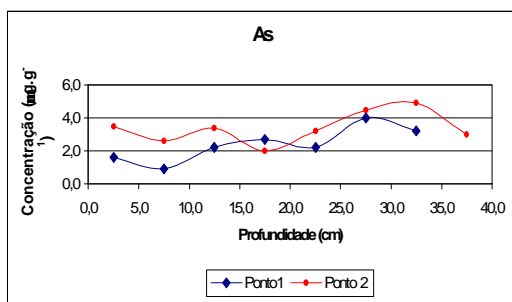


Figura 3a. Concentração de As em função da profundidade

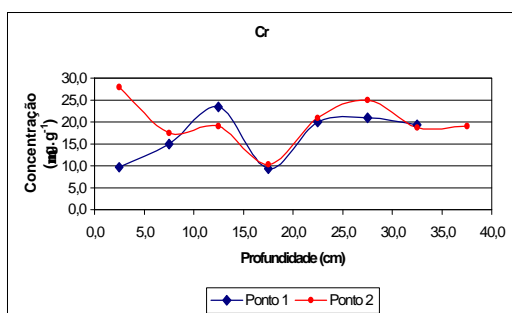


Figura 3b. Concentração de Cr em função da profundidade

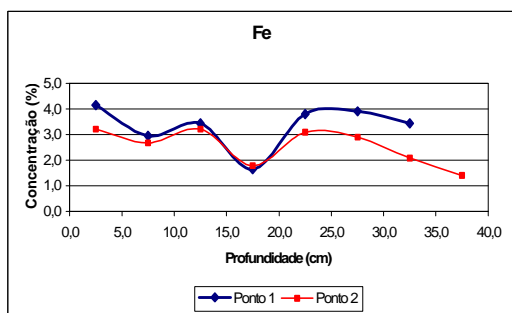


Figura 3c. Concentração de Fe em função da profundidade

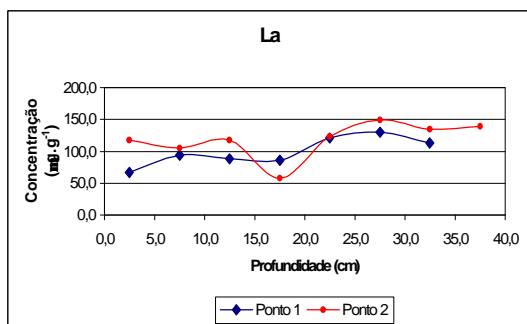


Figura 3d. Concentração de La em função da profundidade

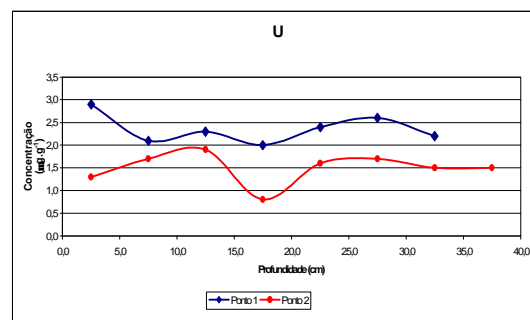


Figura 3e. Concentração de U em função da profundidade

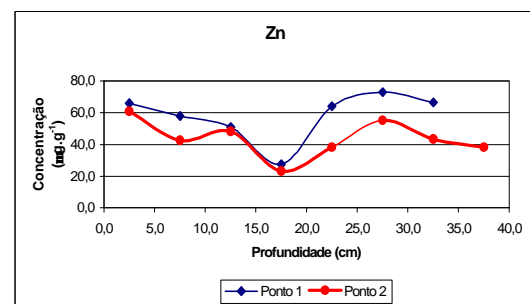


Figura 3f. Concentração de Zn em função da profundidade

Dentre os elementos químicos analisados são apresentados os resultados para o As, por se tratar de um não metal, La e U, representante do grupo dos lantanídeos e actinídeos, respectivamente, e Cr, Fe e Zn que são metais de transição. Observa-se uma grande similaridade entre a variação da porcentagem de finos e da concentração dos elementos químicos em função da profundidade, independentemente do grupo a que pertence o elemento ou da faixa de concentração em que ele ocorre, por exemplo, o U na faixa de $\mu\text{g.g}^{-1}$ e o Fe na faixa de porcentagem.

Como as concentrações dos elementos apresentam-se na mesma ordem de grandeza ao longo de toda amostra, indiferente da profundidade, pode-se concluir que não há um enriquecimento antrópico, já que uma contaminação deste tipo tende a ser observada com maior intensidade nas frações de sedimentos de menor profundidade.

A variação nas concentrações dos elementos em função da profundidade da coleta dos sedimentos pode ser explicada por uma dinâmica natural das drenagens e pelo processo de retirada, transporte e sedimentação de material das rochas e do solo que formam a Ilha Anchieta para o fundo das drenagens. Para confirmar-se esta hipótese, serão analisadas amostras de solo e rochas da Ilha Anchieta e avaliada uma correlação.

IV. REFERÊNCIAS

- [1] BARROCAS, P.R., WASSERMANS, J.C., **The mercury in Guanabara bay: a historical summary.** In: Proceedings of the International Symposium on Perspectives for Environmental Geochemistry in Tropical Countries. Niterói, RJ, Brazil, Nov.29-Dec 3, 1993, p.454-460, 1993.
- [2] MOORE, J.W., RAMAMOORTHY, S., **Heavy metals in natural waters; applied monitoring and impact assessment.** Springer-Verlag Inc., New York, 271 p, 1993.
- [3] FOSTER, I.D.L. and CHARLESWORTH, S.M., **Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation.** Hydrological process, 10 (2): p.227-261, 1996.
- [4] STUMM, W. and MORGAN, J.J., **Aquatic chemistry.** Wiley Interscience Publication, 1022 p., 1996.
- [5] REBELLO, A.L., HAECKEL, W., MOREIRA, I., SANTELLI, R.E., SCHROEDER, F., **The fate of heavy metals in a estuarine tropical system.** Marine Chemistry, 18: p.215-225, 1986.
- [6] PELLEGGATTI, 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.** Geostand. Newsl., The Journal of Geostandards and Geoanalysis (no prelo), 2001.
- [7] KNOPPERS, B.A., LACERDA, L.D., PATCHILEENAM, S.R. **Nutrients, heavy metals and organic micropollutants in eutrophic Brazilian lagoon.** Marine Poll. Bull. v. 21 (8): p.381-184, 1990.
- [8] SALOMONS, W. and FORSTNER, U., **Metals in the Hydrocycle.** Berlin, Springer Verlag, 249p, 1984.
- [9] FORSTNER, U. and WITTMANN, G., **Metal pollution in the aquatic environment.** Springer, New York, 486 p, 1981.
- [10] FIGUEIREDO, A.M.G., VASCONCELLOS M.B., PICCOT, D., NOGUEIRA, C.A., FÁVARO, D.I.T., SAIKI, M. **K₀-NAA Implementation and application at neutron activation analysis laboratory, IPEN, São Paulo, Brazil.** In: Proceedings of the 3rd International Symposium on Nuclear & Related Techniques. La Habana, Cuba, Oct 22-26, 2001 (CD ROM)
- [11] TUREKIAN, K.K. and WEDEPOHL, K.H., **Distribution of the elements in some major units of the Earth's Crust.** Geological Society of America Bulletin, v.72: p.175-192, 1961.

ABSTRACT

This paper presents a preliminary study of the geochemical behavior of metals in river sediments from Parque Estadual da Ilha Anchieta which is located in the north coast of São Paulo, Brazil. The Anchieta Island presents many natural ecosystems well preserved without anthropogenic contamination. The sediments were collected in two different points in one of the main rivers of the island. Samples were analyzed by instrumental neutron activation analyses (INAA) which permits the quantification of total concentration of metals (Ba, Co, Cr, Cs, Fe Hf, Rb, Sc, Ta and Zn), rare earth elements (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb), actinides (U and Th) and non metals (As, Br and Sb). Elemental content in the samples had remained relatively constant along the deep of the sample and the changes seemed to be well correlated with the size of the particles in the samples. The precision and the accuracy of the results were evaluated by the analysis of two geological reference materials and data obtained were in good agreement with recommended values. The values obtained for the analyzed elements can be considered the natural concentration of those elements, since Parque Estadual da Ilha Anchieta is preserved from anthropogenic impact.