

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS NO RIO PARAÍBA DO SUL, ESTADO DO RIO DE JANEIRO.

Anderson Rocha da Silva
Bolsista de Inic. Científica, Química, UFF

Saulo Rodrigues Filho
Orientador, Geoquímico, D. Sc.

RESUMO

O presente estudo busca avaliar a evolução temporal da poluição por metais pesados no rio Paraíba do Sul, a partir de sedimentos de planície de inundação. Os metais estudados são: Hg, Cd, As, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Fe e Mn.

A área de estudo situa-se entre Resende e Volta Redonda, onde há uma significativa concentração de empreendimentos industriais.

A técnica de análise química consiste numa extração sequencial onde o analito é exposto a cinco processos de

extração: trocável, trocável a pH ácido, redutível, oxidável e residual.

Através da determinação da concentração de metais pesados em cada fase extraída, juntamente com análises mineralógicas, pode-se avaliar suas formas químicas de ocorrência e as oscilações das concentrações ao longo do tempo. A cronologia da sedimentação será obtida, numa etapa posterior, através de determinações do decaimento radioativo de isótopo de Pb (^{210}Pb).

1. INTRODUÇÃO

A abordagem para se reconstituir a história da poluição por metais pesados em sistemas fluviais e lacustres, a partir de testemunhos de sedimentos, vem sendo largamente empregada com sucesso em diversos países do Hemisfério Norte (e.g., Renberg et al., 1999; Swennen et al., 1998; Shotyk et al., 1998; Xie and Cheng, 1997; Skei et al., 1988; Smith and Loring, 1981). Tais pesquisas têm demonstrado a aplicabilidade de sedimentos de planícies de inundação e lagos ao reconhecimento não só da história da

poluição, mas também de níveis de *background* de metais pesados característicos de uma determinada bacia hidrográfica. No Brasil, entretanto, essa metodologia vem sendo aplicada ainda de forma pouco expressiva, com poucos exemplos de trabalhos nacionais (e.g., Rodrigues-Filho et al., 1996; Lacerda et al., 1991; Patchineelam et al., 1988).

Por se tratar de uma avaliação preliminar, somente um testemunho sedimentar (PPS1) foi considerado, de um total de 5 coletados à montante e à jusante dos municípios de Resende e Volta Redonda. O testemunho, uma coluna de sedimentos coletada com tubo de PVC, foi subdividido em amostras segundo intervalos de 2cm de profundidade. Uma vez determinada a taxa de sedimentação, obtém-se a idade relativa de cada intervalo. A cronologia da sedimentação será determinada, numa etapa posterior, através do método radiométrico do isótopo de Pb (^{210}Pb).

A extração seqüencial é um método de especiação geoquímica definido operacionalmente, onde cada fase extraída reflete uma forma específica de associação metal/sedimento. A extração trocável tem por finalidade somente disponibilizar os metais que estão fracamente adsorvidos no sedimento, sendo que, a extração trocável a pH ácido disponibiliza metais fracamente adsorvidos em pH ácido. A extração redutível age reduzindo os óxidos de ferro e manganês presentes no sedimento, disponibilizando os metais que estão adsorvidos e/ou incorporados a estes minerais. A extração oxidável promove a abertura de toda matéria orgânica e parte dos sulfetos, enquanto que na extração residual ocorre a abertura de silicatos e demais fases minerais que resistiram às extrações anteriores.

A região onde se insere a área de estudo é formada pelo médio curso do rio Paraíba do Sul e apresenta um clima sub-úmido a úmido, com índices pluviométricos que variam de 1100 mm a 1700 mm. A geologia da região é representada pelo Grupo Paraíba do Sul, formado por gnaiesses e migmatitos arqueanos, e pelo maciço alcalino de Itatiaia, formado por nefelina-sienitos de idade cretácea (DNPM, 1984). A vegetação no vale do rio Paraíba do Sul é formada predominantemente por pastagens.

2. OBJETIVO

O presente estudo tem como objetivo a avaliação preliminar da evolução histórica da poluição por metais pesados causada por efluentes industriais na bacia do rio Paraíba do Sul, notadamente entre os municípios de Resende e Volta Redonda. As concentrações de metais pesados em sedimentos depositados segundo ordem cronológica, refletem a qualidade das águas em diferentes períodos da história.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Como objeto de estudo, foram utilizadas amostras de sedimentos de planícies de inundação. As estações de amostragem de sedimentos seguiram um espaçamento irregular, tendo sido coletados 5 testemunhos em três estações distintas. Os testemunhos foram coletados em locais onde haviam condições morfológicas favoráveis a formação deste tipo de depósito nas margens do rio. Assim, foram selecionadas as estações PPS1-2, PPS3-4 e PPS5, para coleta dos testemunhos, que foram obtidos com o uso de tubos PVC (Fig. 1).

Em laboratório, determinou-se a umidade das amostras, para que as análises fossem conduzidas a partir do sedimento úmido, evitando possíveis contaminações. Cada testemunho foi dividido em intervalos de 2cm de profundidade, e a cada intervalo coletadas duas replicatas do sedimento para as extrações sequenciais. Inicialmente, as amostras foram digeridas com água régia (3HCl:1HNO₃) a 150°C por 3 horas, segundo metodologia descrita por Rodrigues Filho & Müller (1999). Os reagentes utilizados na extração sequencial são: cloreto de magnésio(MgCl₂) 1M para a fase trocável, ácido acético (CH₃COOH) 0,11M para a fase trocável a pH ácido, cloreto de hidroxilamina 0,1M (NH₂OH.HCl) para a fase redutível, peróxido de hidrogênio 30% (H₂O₂) e acetato de amônio 1M (NH₄Ac) para a fase oxidável, e finalmente a água régia, e ácido clorídrico 5% (HCl) para a extração residual.

As extrações sequenciais foram conduzidas em tubos de centrífuga, segundo metodologia modificada a partir de Tessier et al. (1979) e Davidson et al. (1994). A cada etapa, adicionou-se ao sedimento úmido 50ml do reagente correspondente, sendo que na fase oxidável adicionou-se 10ml de H₂O₂ sob aquecimento (80°C) até a secura, para posterior adição de 50 ml de NH₄Ac. Na fase residual, adicionou-se 10ml de água régia sob aquecimento a 80°C por 3h, seguido da adição de HCl 5% até completar o volume de 50ml. Entre todas as etapas, com exceção da oxidável e da residual, houve agitação mecânica por 5h. Entre cada extração, houve uma etapa de lavagem com 20ml de água deionizada e bidestilada, com a agitação mecânica por 30min. Para facilitar a recuperação das soluções extraídas, procedeu-se à centrifugação a 3000 rpm por 45min. As soluções foram encaminhadas para leitura em espectrômetros de absorção atômica (AA) do Departamento de Química Analítica (DQA) do CETEM. As concentrações dos metais nas soluções extraídas foram determinadas pelas técnicas de absorção atômica com chama (Fe, Mn, Pb, Cu, Zn, Cr e Ni), com forno de grafite (As e Cd), e com geração de vapor frio (Hg).

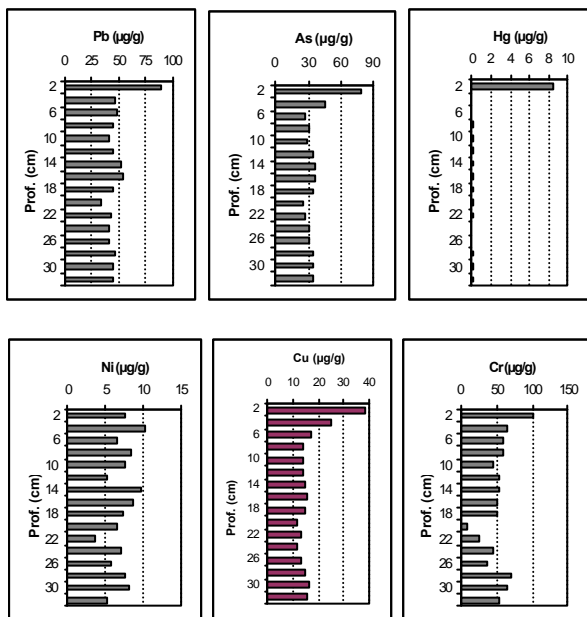


Figura 2. Distribuição vertical das concentrações de Pb, As, Hg, Ni, Cu e Cr.

Como podemos observar, as maiores concentrações encontram-se nos primeiros intervalos de profundidade. Esta distribuição está possivelmente relacionada à dissolução de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn na zona de redução, característica da interface sedimento/água nesses ambientes, ocasionando a remobilização de metais traços associados a esses minerais e posterior complexação à matéria orgânica. A elevação das concentrações de Hg em ambientes ricos em matéria orgânica foi demonstrada também na bacia do rio Negro, na Amazônia Brasileira (Forsberg et al., 1994). As e Pb apresentam comportamento semelhante, embora com incrementos menores na porção superior do perfil.

Cu e As apresentam curvas de distribuição semelhantes, o mesmo ocorrendo para Pb, Hg, Zn, Fe e Mn (Figs. 2 e 3). Os coeficientes de correlação (r) entre Mn e estes metais traços estão na faixa de 0,95, enquanto que entre Fe e os mesmos metais, os coeficientes estão na faixa de 0,89, indicando o importante papel dos óxi-hidróxidos no transporte desses metais. Já para Cr e Ni, observa-se um padrão de distribuição diferenciado.

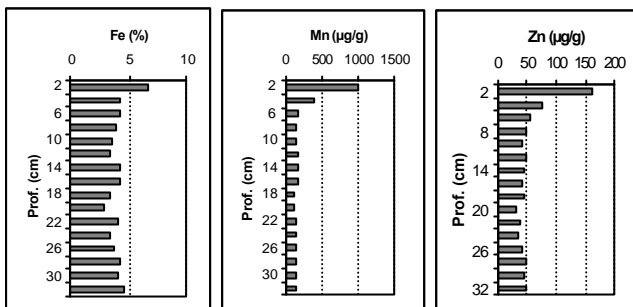


Figura 3. Distribuição vertical das concentrações de Fe, Mn e Zn.

Em resumo, pode-se notar uma tendência de concentrações mais elevadas no primeiro intervalo de profundidade onde há uma predominância de matéria orgânica. É evidente também a elevação das concentrações no intervalo entre 14 e 20 cm de profundidade.

Comparando estes resultados com estudos realizados no lago Silvana, na bacia do rio Doce, Minas gerais (Rodrigues Filho & Müller, 1999), observa-se uma similaridade no que diz respeito à distribuição de metais, onde as maiores concentrações foram observadas nos primeiros intervalos de profundidade, caracterizados pela predominância de matéria orgânica.

A distribuição granulométrica no sedimento foi avaliada através do percentual de sedimentos na fração argila e silte fino ($\rightarrow < 20 \mu\text{m}$), por profundidade (Fig. 4):

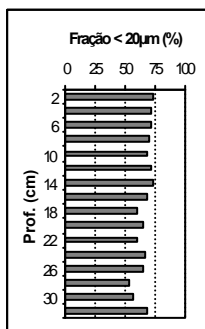


Figura 4. Distribuição da fração $< 20 \mu\text{m}$.

Conforme verificado no artigo de Kerstem & Förstner (1995), as maiores concentrações de metais geralmente encontram-se nas frações argila e silte, devido à sua maior superfície específica. Porém, isso não explica as altas concentrações de metais no primeiro intervalo, visto que não há elevação nos valores de fração < 20 μ m (Fig. 4). Portanto, a concentração de metais neste intervalo parece estar relacionada à sua composição orgânica. A curva de distribuição da fração < 20 μ m também não se correlaciona com o aumento das concentrações de metais no intervalo de 14 a 20cm, que pode estar relacionado a uma ação antropogênica de idade ainda desconhecida (Fig. 2).

Extração Sequencial

As análises geoquímicas por extração sequencial tiveram como alvo os primeiros 16 cm do testemunho PPS1. Esta técnica de extração pode fornecer importantes subsídios para a avaliação da origem e dos potenciais efeitos dos metais pesados no meio ambiente.

A soma das concentrações parciais, relativas a cada extração, esteve entre 80 e 95% do valor obtido através da digestão com água régia. Essa diferença de 5 a 20% entre ambos os métodos pode ser creditada à margem de erro admitida para cada determinação analítica, da ordem de 5 a 10%.

- ◆ Primeira extração (trocável): MgCl₂ 1M e HOAc 0,11M

Nesta extração, e também nas demais, os metais Cd, Cr e Hg estiveram abaixo do limite de detecção do método utilizado, sendo que Pb e Ni ainda estão sendo analisados.

As maiores concentrações de Mn e Fe na fase trocável dos primeiros intervalos de profundidade confirmam a hipótese levantada anteriormente. O sistema redutor, com grande quantidade de matéria orgânica, causa a redução de óxi-hidróxidos de Fe e Mn disponibilizando outros metais que estão adsorvidos a eles, conforme demonstrado pelas elevações nas concentrações de As, Cu e Zn na fase trocável do topo do perfil (Fig. 5).

De acordo com Nickson et al. (2000), em estudo sobre o mecanismo de disponibilização de arsênio em águas subterrâneas, o arsênio encontra-se geralmente adsorvido a óxidos de ferro, e por consequência, a redução parcial destes óxidos disponibiliza o metalóide para solução.

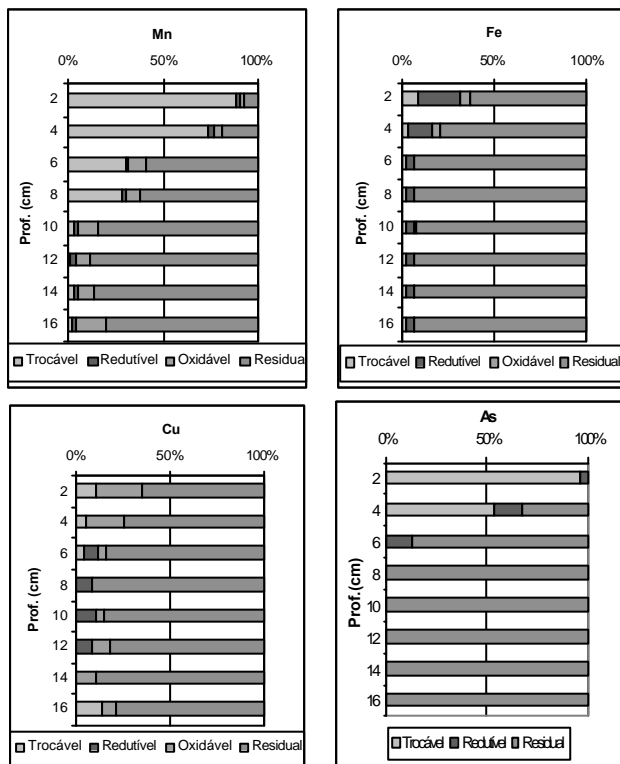


Figura 5. Distribuição de fases geoquímicas (extração sequencial)

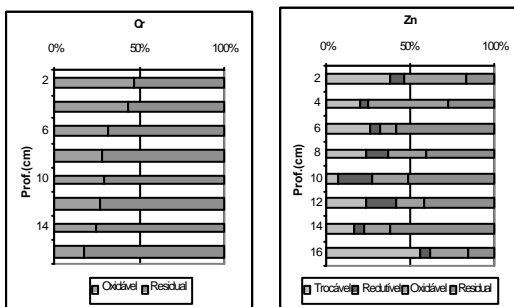


Figura 5 (cont.). Distribuição de fases geoquímicas (extração sequencial)

Cu e Zn seguem a mesma tendência do As no topo do perfil, sendo que ambos apresentam também elevação na fase trocável entre 14 e 16cm de profundidade, onde não há indícios de sedimentos orgânicos (Fig. 5). Isto pode indicar uma maior descarga de efluentes industriais contendo Cu e Zn, num determinado período da história ambiental do rio Paraíba do Sul.

♦ Segunda extração (reduzível): $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,1M

Nesta fase, utiliza-se um agente redutor para promover a redução total dos óxi-hidróxidos de ferro e manganês presentes no sedimento. A ausência de Mn nesta fase deve-se à sua maior instabilidade sob a forma oxidada, resultando numa redução anterior à do Fe. O Fe, por sua vez, encontrava-se ainda parcialmente sob a forma oxidada no sedimento, conforme indicado por sua elevação na fase reduzível do topo do perfil. Somente o As, similarmente ao Fe, apresentou ligeira elevação da fase reduzível na parte superior do perfil, indicando que ele se encontrava adsorvido aos óxidos de ferro, e que sob condições redutoras severas possui alta solubilidade (Fig. 5).

♦ Terceira extração (oxidável): H_2O_2 30% / NH_4Ac 1M

Nesta fase, disponibilizam-se todos os metais incorporados ou adsorvidos à matéria orgânica do sedimento. Os metais Cu, Zn e Cr apresentam-se parcialmente associados a esta fase, significando que uma vez expondo-se esses sedimentos a um ambiente oxidante, esses metais seriam disponibilizados ao meio ambiente.

♦ Quarta extração (residual) : HNO_3 / 3HCl

Nesta fase, ocorre a dissolução dos metais que se encontravam em redes cristalinas estáveis como silicatos, sulfetos e outras formas, que não estão disponíveis para o meio ambiente. Concentrações relativamente elevadas nesta fase são esperadas, entretanto elas não representam risco de contaminação devido à sua baixa solubilidade.

5. CONCLUSÕES

Como trata-se de um diagnóstico ambiental preliminar, verifica-se que os resultados obtidos nesse estudo devem ser complementados por um trabalho de pesquisa mais extensivo, onde se possa reconstituir com mais precisão toda a evolução histórica da poluição por metais pesados no vale do rio Paraíba do Sul.

As concentrações dos metais pesados, tanto na digestão pseudo-total quanto nas extrações seqüenciais, indicam níveis elevados nos primeiros intervalos de profundidade, onde temos a predominância de matéria orgânica na planície de inundação. A matéria orgânica tem a propriedade de adsorver e/ou complexar metais pesados, sendo que, por sua baixa densidade, ela tende a conter concentrações mais elevadas se comparada aos sedimentos de origem mineral. Esse estudo revela ainda concentrações anômalas de As, Pb e Ni no intervalo entre 14 a 20 cm, onde não ocorre a predominância de matéria orgânica, indicando um período da história associado a níveis de poluição mais elevados. Esse evento poderá ser melhor interpretado após a datação radiométrica com ^{210}Pb .

A distribuição granulométrica em todos os intervalos é próxima de constante, logo a tendência seria de o sedimento apresentar uma distribuição regular das concentrações, considerando um eventual aporte constante de metais ao longo do tempo. Os fatores que alteram o aporte de metais podem estar relacionados tanto às alterações diagenéticas após a sedimentação, como aos próprios níveis de poluição.

Foram encontradas concentrações elevadas de Hg, As, Pb e Zn na porção superior do perfil, as quais podem estar relacionadas, em parte, à remobilização causada pelo ambiente redutor, e em parte à emissão de efluentes industriais. Um fator de risco adicional é indicado pelo resultado da extração sequencial, onde uma parcela significativa das concentrações de As e Zn encontram-se na fase trocável, e portanto, facilmente disponíveis à incorporação biológica. Entretanto, somente com a análise dos outros testemunhos coletados, juntamente com sua caracterização mineralógica e a datação radiométrica, será possível avaliar as hipóteses indicadas neste estudo.

6. BIBLIOGRAFIA

- Davidson, C.M.; Thomas, R.P.; Sharon, E.M.; Perala, R.; Littlejohn, D. and Ure, A. M. (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta*, 291: 277-286.
- DNPM – Departamento Nacional da produção Mineral (1984). Geologia do Brasil. Ministério das Minas e Energia, Brasília. 501 pp.
- Forsberg, B.R.; Forsberg, M.C.S.; Padovani, C.R.; Sargentini, E. and Malm, O. (1994). High levels of mercury in fish and human hair from the Rio Negro Basin: Natural Background or anthropogenic contamination. Proceedings of the Int. Workshop on Environmental Mercury Pollution...Rio de Janeiro. P. 33-38.

- Kersten, M. and Forstner, U. (1995) Speciation of trace metals in sediments and combustion waste, *In chemical Speciation in the Environment, Blackie Academic & Professional- Chapman & Hall*. P. 235-277.
- Lacerda, L.D.; Salomons, W.; Pfeiffer, W.C. & Bastos, W.R. (1991). Mercury distribution in sediment profiles of remote high Pantanal lakes, Central Brazil. *Biogeochemistry*, 14: 72-79.
- Nickson, R.T.; Ravenscroft, P.; Burgess, W.G. (2000) Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal, *Applied Geochemistry vol.15*, 403-413.
- Patchineelam, S.R.; Leitão-Filho, C.M.; Kristotakis, K. and Tobschall, H.J. (1988). Atmospheric lead deposition into Guarapina Lagoon, Rio de Janeiro State, Brazil. In: U. Seeliger; L.D. Lacerda and S.R. Patchineelam (Eds.). *Metals in Coastal Environments of Latin America*. Springer-Verlag, Heidelberg, New York, Tokyo. P. 65-76.
- Renberg, I.; Bindler, R.; Brännvall, M.A.; Emteryd, O.; Bartnicki, J. and Billström, K. (1999). The medieval metal industry was the cradle of modern large-scale atmospheric lead pollution in Northern Europe. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 4391-4395.
- Rodrigues-Filho, S. and Müller, G. (1999). A Holocene Sedimentary Record from Lake Silvana, SE Brazil: Evidence for Paleoclimatic Changes from Mineral, Trace-Metal and Pollen Data. *Lecture Notes in Earth Sciences*, Vol. 88. Springer-Verlag. Heidelberg, New York, Tokyo. 96 pp.
- Shotyk, W.; Weiss, D., Appleby, P.G.; Cheburkin, A.K.; Frei, R.; Gloor, M.; Kramers, J.D.; Reese, S. and Van der Knaap, W.O. (1998). History of atmospheric lead deposition since 12,370 yr BP from a peat bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science*, 281: 1635-1640.
- Skei, J.M.; Loring, D.H. and Rantala, R.T.T. (1988). Partitioning and enrichment of trace metals in a sediment core from Framvaren, South Norway. *Marine Chemistry*, 23: 269-281.
- Smith, J.N. and Loring, D.H. (1981). Geochronology for mercury pollution in the sediments of the Saguenay Fjord, Quebec. *Environm. Sci. Techn.*, 15: 944-951.
- Swennen, R.; van der Sluys, J.; Hindel, R. and Brusselmans, A. (1998). Geochemistry of overbank and high-order stream sediments in Belgium and Luxembourg: a way to assess environmental pollution. *Journal of Geochemical Exploration*, 62: 67-79.
- Tessier, A.; Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844-850.

Xie, X. and Cheng, H. (1997). The suitability of floodplain sediment as a global sampling medium: evidence from China. *Journal of Geochemical Exploration*, 58: 51-62