

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS PESADOS NO SEDIMENTO SUPERFICIAL DA BAÍA DE SEPETIBA, RJ.

Daniel Dias Loureiro¹; Julius Tortoza²; Friedrich Wilhelm Herms³.

¹ *Aluno de Graduação em Oceanografia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) - loureiro.daniel@bol.com.br*

² *Aluno de graduação em oceanografia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)*

³ *Professor Doutor do Departamento de Oceanografia IGEO / UERJ*

RESUMO

Este trabalho faz parte de uma série de estudos que vêm sendo desenvolvidos na Área de Oceanografia Química do Departamento de Oceanografia e Hidrologia - UERJ, na região da Baía de Sepetiba.

Um crescente pólo industrial do Estado do Rio de Janeiro situa-se nesta área, onde encontram-se cerca de 100 indústrias, dentre as quais pode-se destacar as de siderurgia e metalurgia, abrangendo empresas de grande porte, além de possuir uma população de mais de um milhão de habitantes.

Além do objetivo de avaliar a situação ambiental da região, este trabalho pretende completar algumas lacunas do conhecimento científico na avaliação da contaminação por metais pesados, introduzidos neste sistema costeiro.

Neste trabalho são apresentados resultados da análise de 8 metais: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn em sedimentos superficiais, coletados com busca-fundo tipo Van Veen. Alguns deles tem papel reconhecidamente importante na poluição da região, como é o caso do Zn e do Cd, embora Pb, Cr e Ni também apresentem cargas significativas.

ABSTRACT

This study is part of a series of investigations that comes being developed by the Chemical Oceanography Area of the Department of Oceanography and Hydrology - UERJ, in the area of the Sepetiba Bay.

A growing industrial pole of the State of Rio de Janeiro locates in this area, where they meet about 100 industries; it can stand out the one of siderurgy and metallurgy, embracing companies of great load, besides possessing a population of more than a million habitants.

Besides the objective of evaluating the environmental situation of the area, this work intends to complete some aspects of the scientific knowledge of the contamination by heavy metals that are being introduced in this coastal system.

In this healthy work is presented the results of the analysis of 8 metals: Al, Cd, Cr, As, Fe, Ni, Pb and Zn in superficial sediments, collected with Van Veen sediment sampler. Some of them have important paper on the pollution of the area, as it is the case of Zn and of the Cd, where Pb, Cr and Ni also present significant loads.

Palavras-Chave: metais pesados, baía de sepetiba, aporte continental

INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial, os esforços de remover os poluentes, produzidos pelo homem, do meio ambiente tem sido incapazes de acompanhar o aumento da produção destes resíduos. Isto, freqüentemente, tem resultado em mudanças na qualidade da água de lagos, rios e regiões costeiras (Förstner & Wittmann, 1981).

Assim, as atividades humanas têm causado um drástico aumento no fluxo de metais na biosfera pelos efluentes oriundos de diferentes tipos de atividades, por exemplo, minerações, fundições e trabalhos de indústrias químicas diversas. Emissões de compostos acidificantes e metais no ar, água e solos, pela queima de combustíveis fósseis também tiveram um aumento significativo durante as últimas décadas. E isto tem um papel bastante importante na distribuição e no destino dos metais, segundo Grahn & Håkanson (1986).

Por fatores históricos e estratégicos a maior parte da população do mundo vive ou esta intimamente associada ao ambiente costeiro. Por isto a maior parte das grandes cidades, num contexto mundial, encontram-se localizadas em regiões estuarinas. Isto se deve, principalmente, aos seguintes fatos: possuir fácil acesso ao interior do continente (via fluvial); possuir saída livre para mar, importante sob o ponto de vista comercial; possuir farta

disponibilidade de água para as mais variadas atividades. Outro fato que age como atrativo humano a estas regiões é a grande quantidade de peixes e outros organismos aquáticos que passam a fazer parte da sua dieta alimentar.

O estuário é um ambiente naturalmente concentrador de sedimentos, seja pela forte barreira de densidade originada pelo gradiente de salinidade, pela presença de grande quantidade de íons da água do mar atuando como floculante de argilas e outras substâncias existentes nas descargas fluviais, ou mesmo apenas pela simples diminuição da velocidade de fluxo do rio, reduzindo assim a sua competência de transporte.

Sob o ponto de vista químico e físico-químico, tem lugar nos estuários, processos como adsorção (sorção física), troca catiônica (sorção química), precipitação, co-precipitação, complexação/floculação, que retêm no sedimento segundo Förstner & Patchneelam (1980, apud Pestana & Lacerda, 1989) tanto os metais trocáveis quanto os associados a diversos substratos - óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, carbonatos, sulfetos e matéria orgânica.

Segundo Badri & Aston (1983, apud Pestana & Lacerda, 1989), um dos melhores meios concentradores de metais no ambiente aquático é o sedimento. Podendo

este funcionar como reservatório ou fonte, de metais pesados, dependendo dos agentes físicos, químicos e biológicos do meio circundante. Esta capacidade aliada ao fato que os metais traço resultantes do intemperismo das rochas e solos e de fontes antropogênicas alcançam as áreas costeiras, principalmente através dos rios, adsorvidos a fase sólida segundo Lacerda et al. (1989), torna a determinação de metais pesados em sedimentos marinhos um dado importante para o estabelecimento de critérios de qualidade e controle da poluição, segundo Lacerda et al. (1982) e Souza (1986).

DESCRIÇÃO DA ÁREA

Com uma área total de aproximadamente 447 Km², a Baía de Sepetiba localiza-se na porção sul do litoral fluminense (Figura 1), 60 Km à oeste da cidade do Rio de Janeiro. Apresenta-se limitada ao sul pela Restinga da Marambaia e a Ilha de mesmo nome, a nordeste pela Baixada de Sepetiba e a noroeste pelas Ilhas da Madeira, de Itacuruçá, de Jaguanum e diversas outras ilhotas. Possui cerca de 40 km de comprimento e 16 km de largura com profundidade de até 17 metros conforme descrição dada por Borges (1990).



Figura 1 – Localização Geográfica da Baía de Sepetiba

Segundo o Macroplano de Gestão e Saneamento Ambiental da Bacia da Baía de Sepetiba, editado pela Secretaria de Estado de Meio Ambiente do Rio de Janeiro, SEMA (1998), a bacia de drenagem da Baía de Sepetiba ocupa uma área de cerca de 2700 km², compreendendo, parcial ou totalmente, os territórios de 12 municípios, correspondendo a cerca de 6 % da área do Estado do Rio de Janeiro.

Ao longo da última década, têm se verificado o declínio da qualidade de diversos fatores ambientais. As atividades agrícolas e mineradoras, os centros urbanos e os parques industriais existentes na região interferem, em ritmo crescente, na preservação de ambientes que originalmente guardavam imensa biodiversidade. A intensificação da ocupação urbana, desacompanhada de infra-estrutura adequada ou feita de forma desordenada, e o crescimento da atividade industrial com baixo índice de desempenho ambiental, têm se constituído nas principais formas de pressão sobre o meio ambiente, conforme avaliação do Banco Mundial (World Bank, 1996) e da SEMA (op. cit.).

A bacia de drenagem da Baía de Sepetiba é formada por rios que nascem na Serra do Mar e deságuam na referida baía. Segundo o Programa de Zoneamento Econômico -

Ecológico do Estado do Rio de Janeiro de 1996, estes rios são responsáveis pela formação de uma extensa planície quaternária entremeada por brejos, o que exigiu obras de retificação de muitos deles e a construção de canais de drenagem.

É uma região estratégica do estado, por estar localizada entre rotas de transporte rodo-ferroviário que ligam São Paulo e Minas Gerais ao Rio de Janeiro além de contar com a presença do Porto de Sepetiba, projetado para se tornar o maior da América Latina. Fatos estes, que associados ao baixo valor dos terrenos planos, de abundante aporte de água, levaram a implantação do Polo Industrial de Santa Cruz no início da década de 70, que congrega hoje cerca de 400 indústrias de pequeno a médio porte, na maioria do ramo metalúrgico, conforme relatório da FEEMA (1987, apud Melo, 1996). Isto resulta em um crescente povoamento da Baixada de Sepetiba em função do crescimento dos anéis suburbanos em torno da metrópole do Rio de Janeiro e dos Pólos Industriais existentes na região.

MATERIAL E MÉTODOS

A amostragem foi realizada durante os meses de Setembro e Outubro de 2001 com um amostrador do tipo Van Veen, em vinte pontos distribuídos na Baía de Sepetiba. O sedimento foi então posto numa bandeja plástica previamente descontaminada no laboratório e depois de cada amostragem lavada com água do local e água desionizada. Apenas a parte interna do bloco de sedimento recuperado foi coletado, desprezando-se as partes que entraram em contato com o amostrador.

A metodologia de abertura das amostras está baseada em técnicas descritas por Fernandez & Francione (1995), Cook et al. (1997) e UNEP (1995), segundo os quais entende-se por abertura ou digestão a decomposição das amostras a altas temperaturas e sob pressão se necessário.

Após peneiramento úmido e secagem, onde separou-se a fração fina de cada amostra, foram retiradas três replicatas da fração fina, de cerca de 1g cada, e colocadas em bombas de teflon. A cada uma foi adicionado 10 ml de Água Régia (HCl + HNO₃ 3:1). Depois de fechadas hermeticamente e mantidas a temperatura de 80°C, em bloco digestor, por 12 horas, as bombas foram abertas e a temperatura elevada a um máximo de 250°C por mais 6 horas, durante o qual ainda foram adicionados 3 ml de HClO₄ e 3 ml de HNO₃.

Terminado o procedimento de abertura as amostras, foram imediatamente resfriadas, transferidas para um tubo de 50 ml de polipropileno, centrifugadas para retirada dos resíduos sólidos remanescentes e então avolumadas à 25 ml com HCl (0,1M).

Este método somente extrai metais que não estão incorporados ao retículo cristalino dos minerais componentes dos sedimentos de fundo, desta forma somente os metais mais sensíveis a alterações físico-químicas ambientais são extraídos, segundo Lacerda et al. (1985).

Todo o material que entrou em contato com as amostras ou soluções utilizadas foram previamente descontaminados em banhos de extran a 10% e HNO₃ a 10%.

Para a leitura dos extratos das amostras, obtidos após a digestão, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção

atômica por chama da marca Perkim Elmer - modelo AAnalyst 300, pertencente ao Laboratório de Oceanografia Química da UERJ.

Os métodos, técnicas e configurações seguidos foram os mesmos indicados pelo fabricante, contidos nos manuais do aparelho (Perkim Elmer, 1994).

As curvas de calibração de cada metal foram construídas utilizando-se um mínimo de cinco padrões, sendo descartados àqueles que por ventura levassem a uma diminuição do coeficiente de correlação da reta obtida.

Os valores de absorvância adotados representam a média de três leituras realizadas em cada réplica, tendo sido o sinal de cada leitura integrado por um período de cinco segundos.

Os mapas de distribuição espacial dos metais foram elaborados no programa Oasis Montaj da Geosoft Inc (Oasis Montaj, 2000), com método de interpolação do tipo kriging com ajuste de variograma.

Foram adicionados aos dados deste trabalho os dados coletados em campanhas anteriores, em diferentes áreas da Baía de Sepetiba, realizadas dentro do mesmo projeto utilizando-se as mesmas técnicas e aparelhos, totalizando uma malha de 41 pontos na área de estudo (Figura 2).

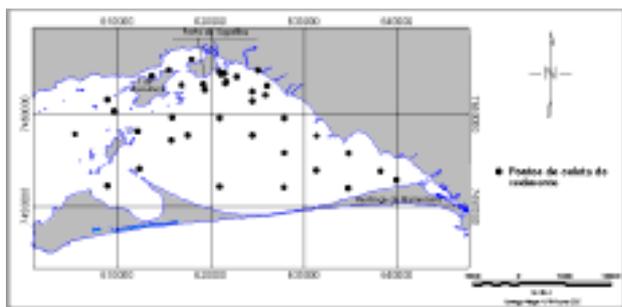


Figura 2 – Localização geográfica dos pontos de coleta

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados encontrados são sumarizados na tabela 1, onde são apresentados, o número de amostras, os valores mínimos, máximos, médio e de desvio padrão da concentração de cada metal nas amostras analisadas.

Tabela 1 – Sumário de resultados obtidos

METAL	n	mínimo	máximo	média	D.P.
Al (mg/g)	29	28,14	86,39	61,56	14,91
Cd (µg/g)	38	0,37	73,14	7,78	15,80
Cr (µg/g)	41	24,78	102,9	59,79	22,54
Cu (µg/g)	41	21,30	837,5	147,7	174,5
Fe (mg/g)	29	34,61	60,78	45,79	7,52
Ni (µg/g)	29	13,76	25,88	20,60	3,07
Pb (µg/g)	29	16,40	167,5	36,29	27,21
Zn (mg/g)	41	11,31	16240	1615	3416

A distribuição dos teores de alumínio (figura 3) e de cobre (figura 4) se mostrou similar, com alta concentração na região continental e próximo ao esporão da Marambaia (parte sudoeste da Baía), e apresentando concentrações mínimas na restinga da Marambaia e na entrada da Baía.

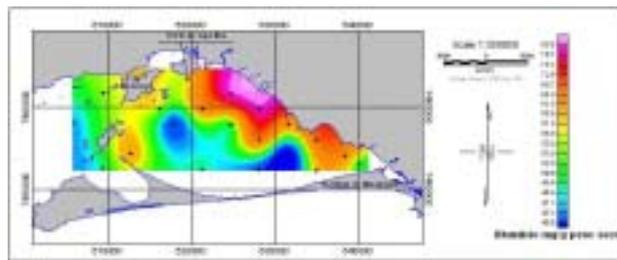


Figura 3 – Mapa da distribuição espacial de concentrações de alumínio (mg/g peso seco)

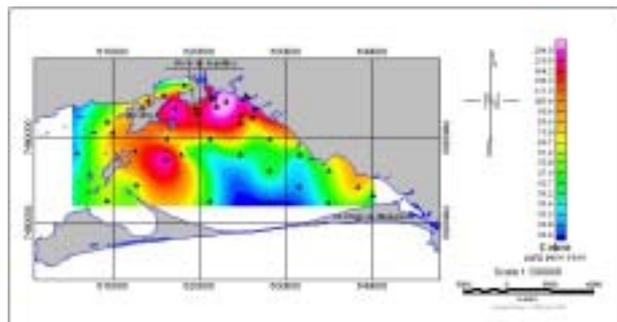


Figura 4 – Mapa da distribuição espacial de concentrações de cobre (µg/g peso seco)

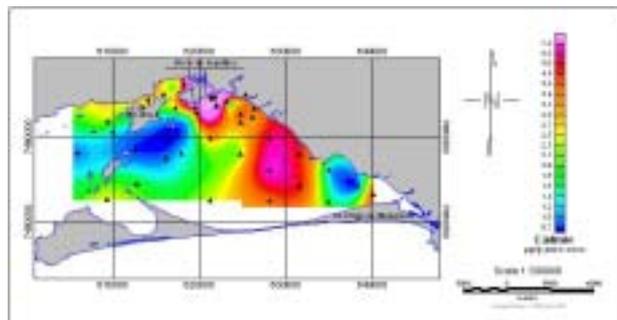


Figura 5 – Mapa da distribuição espacial de concentrações de cádmio (µg/g peso seco)

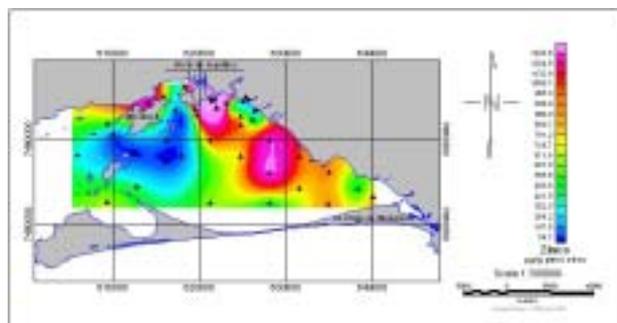


Figura 6 – Mapa da distribuição espacial das concentrações de zinco (mg/g peso seco)

Na distribuição de concentração do Zn (figura 5) e Cd (figura 6) percebemos a presença de duas áreas de concentrações mais altas, na região nordeste da Baía de

Setetiba e na região da Ilha da Madeira, e menores concentrações na entrada da Baía.

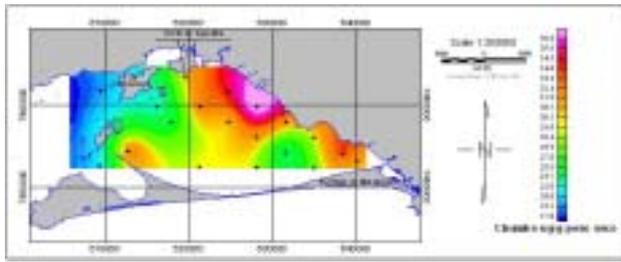


Figura 7 – Mapa da distribuição espacial das concentrações de chumbo ($\mu\text{g/g}$ peso seco)

A distribuição do chumbo (figura 7) mostrou-se alto em toda região litorânea (parte norte e nordeste) com mínima concentração na entrada da Baía.

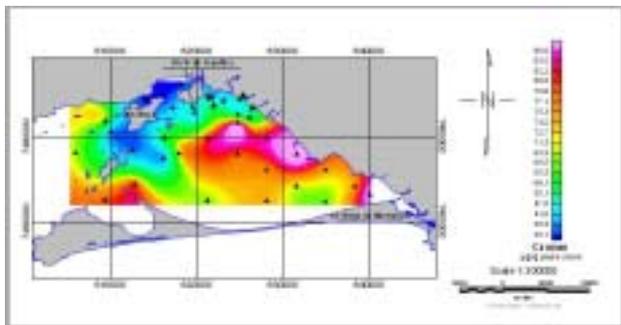


Figura 8 – Mapa da distribuição espacial das concentrações de cromo ($\mu\text{g/g}$ peso seco)

Já a distribuição das concentrações de cromo (figura 8), do níquel (figura 9) e do ferro (figura 10) apresentaram comportamento bastante similar, com concentrações mínimas na região portuária e altas concentrações na região de Sepetiba e próximo ao esporão da Marambaia.

Através da análise estatística de matriz de correlação entre os metais em todas as amostras, foram obtidos bons resultados de correlação entre as concentrações de cádmio e zinco (0,76), cádmio e chumbo (0,73) e cromo e níquel (0,73), com 95% de confiança ($p = 0,05$).

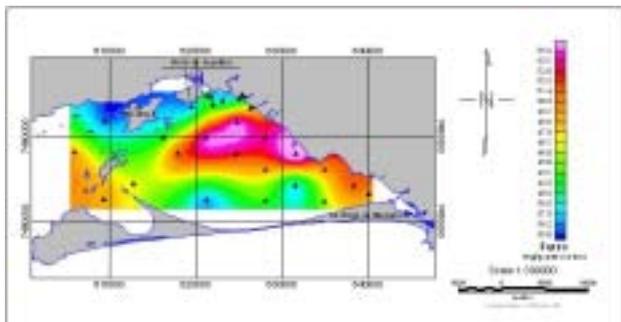


Figura 9 – Mapa da distribuição espacial das concentrações de ferro (mg/g peso seco)

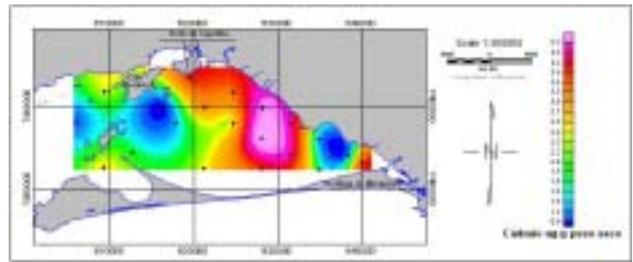


Figura 10 – Mapa da distribuição espacial das concentrações de Níquel ($\mu\text{g/g}$ peso seco)

CONCLUSÕES

Devido ao aporte fluvial antropogênico existente na região, tanto do porto quanto das indústrias ali situadas (Ingá, Cosígua, Casa da Moeda, White Martins e Michelin, entre outras), as altas concentrações de todos os metais encontradas nessa região são facilmente explicadas devido aos efluentes industriais despejados nos rios desta área, e pela dissipação dos sedimentos no sentido horário (sentido da corrente preferencial na Baía de Sepetiba).

O Cd e Zn apresentaram duas fontes principais: na região do município de Sepetiba e na região do porto de Sepetiba. Estes metais têm comportamentos geoquímicos peculiar, permanecendo mais tempo dissolvidos na água, podendo assim ser transportados para uma região sem fontes localizadas destes metais, como parece ser o caso da região do município de Sepetiba, pois junto ao porto existe uma fonte muito bem definida de cádmio e zinco que é a área de rejeitos industriais da Companhia Mercantil Ingá. Estes aspectos de comportamento geoquímicos podem ser a explicação, também, para as altas concentrações observadas na região da do Esporão da Restinga da Marambaia, aliada ainda ao fato de que a região próxima foi área de descarte de material dragado do Porto de Sepetiba, logo podendo ser considerada como uma fonte potencial desses metais nesta região.

Um ponto a ser destacado foi a evidência de uma fonte para Cr e Ni na região próxima ao município de Sepetiba, conforme os resultados das correlações encontradas, e indicando a ausência dessa contaminação junto ao Porto de Sepetiba, conforme o resultado de distribuição espacial das concentrações para estes metais.

O chumbo mostrou-se máximo em toda região litorânea. Este resultado pode facilmente ser compreendido assumindo ser a contaminação automobilística devido a liberação deste metal como subproduto da combustão da gasolina e transportado pela atmosfera durante muito tempo, sendo o material resultante desta contaminação transportado por lixiviação natural e depositado nas regiões mais próximas do continente. Outra possibilidade, devido a forte correlação encontrada entre esse metal e o cádmio e zinco é ser a Ingá responsável também pelo aporte desse contaminante na baía de Sepetiba através de condicionantes do processo utilizado por aquela empresa.

O Al e Cu mostraram distribuição peculiar, mostrando uma pluma no mesmo sentido da corrente na Baía a partir do deságüe do Rio Guandú, porém com área de maior concentração na região no esporão da Marambaia (área de

descarte da dragagem do Porto de Sepetiba), indicando a influência do material de dragagem do Porto depositado nesta área. Assim fica caracterizado que existe uma fonte de alumínio e cobre a partir do Rio Guandu.

Os padrões de distribuição das concentrações dos metais apresentaram de forma geral uma tendência de diminuir para o fundo da baía (sentido horário a partir da fonte), porém observou-se um aumento, sem aparentes justificativas, no ponto de coleta mais a leste da baía para as concentrações de níquel, cádmio e cromo. Este aspecto deverá ser melhor pesquisado para verificar possíveis aportes pelos pequenos córregos e manguezais existentes na região.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BORGES, H. V., 1990. Dinâmica Sedimentar da Restinga da Marambaia e Baía de Sepetiba. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências./ Universidade Federal do Rio de Janeiro. 83p.
- FERNANDEZ, M. A., FRANCIONE, E., 1995. Técnicas de Digestão e Mineralização de Amostras. Seminário de Química Analítica Avançada. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 34p.
- FÖRSTNER, U., 1986. Metal Speciation in Solid Wastes - Factors Affecting Mobility. In: Lecture Notes in Earth Sciences. Vol. 11: Speciation of Metals in Water, Sediment and Soil Systems - Proceedings of an International Workshop. Eds.: S.Bhattacharji, G. M. Friedman, H. J. Neugebauer and a. Seilacher. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris and Tokyo. pp: 13-41
- LACERDA, L. D.; PFEIFFER, C. W.; FISZMAN, M. 1982. Níveis Naturais de Metais Pesados em Sedimentos Marinhos da Baía da Ribeira, Angra dos Reis. *Ciência e Cultura*, 34(7):921-924
- LACERDA, L. D.; PFEIFFER, C. W.; FISZMAN, M. 1985. Intertidal Beach Sands as Monitors for Heavy Metal Pollution in Coastal Water Bodies. *Environmental Technology Letters*. Vol 6, pp: 123-128
- LACERDA, L. D.; SOUZA, C. M. M.; PESTANA, M. H. D. 1989. Trace Metals Geochemical Associations in Sediments of a Non-Contaminated Estuary. *Ciência e Cultura*, 41(3):301-304.
- LANDNER, L. , 1986. Summary of Working Group Reports. In: Lecture Notes in Earth Sciences. Vol. 11: Speciation of Metals in Water, Sediment and Soil Systems - Proceedings of an International Workshop. Eds.: S.Bhattacharji, G. M. Friedman, H. J. Neugebauer and a. Seilacher. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris and Tokyo. pp: 179-185
- MELO, L. M. 1996. Comportamento de Poluentes Metálicos Dissolvidos nas Águas da Baía de Sepetiba. Dissertação de Mestrado em Geociências - Geoquímica. Instituto de Química./ Universidade Federal Fluminense. 98p.
- PERKIN ELMER, 1994. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry. Manual Part nº 0303-0152. The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk - USA.
- PESTANA, M. H. D. 1989. Partição Geoquímica de Metais Pesados em Sedimentos Estuarinos nas Baías de Sepetiba e da Ribeira, RJ. Dissertação de Mestrado em Geociências - Geoquímica. Universidade Federal Fluminense. 211p.
- OASIS MONTAJ, Manuals, Tutorial and Technical Notes, version 5.1.7 (7E), Copyright @ 2000, Geosoft Inc.
- PESTANA, M. H.; LACERDA, L. D. 1989. Especificação Geoquímica Aplicada a Estudo de Mobilização de Metais Pesados em Sedimentos Estuarinos dos Rios do Frade e da Guarda, RJ. Anais do II Congresso Brasileiro de Geoquímica, Rio de Janeiro. pp: 321-324
- SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE DO RIO DE JANEIRO (SEMA/RJ). 1998. Macroplano de Gestão e Saneamento Ambiental da Bacia da Baía de Sepetiba.
- TURNER, A. 1996. Trace-metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration. *Marine Chemistry* 54(1996)27-39
- WORLD BANK, 1996. Brazil Manging Environmental Pollution in the State of Rio de Janeiro. 2 volumes, Report No.15488-BR, Washington, USA.