

HISTÓRIA DA POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS NO RIO PARAÍBA DO SUL, ESTADO DO RIO DE JANEIRO - UMA AVALIAÇÃO PRELIMINAR.

Pedro Henrique Quintela

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF.

João Felipe Mltre

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF.

Saulo Rodrigues-Filho

Orientador, Geoquímico, DSc

Mario Gomes Ribeiro Jr.

Co-orientador, Geoquímico, DSc

RESUMO

O presente estudo apresenta uma avaliação preliminar da história da poluição por metais pesados no Rio Paraíba do Sul, através da análise de sedimentos de planície de inundação. Os metais estudados são: As, Hg, Pb e Zn. A área de estudo está localizada no médio curso do rio, entre as cidades de Resende e Volta Redonda, região caracterizada pela presença de intensa atividade industrial, com grande incidência de indústrias químicas, siderúrgicas e metalúrgicas. As amostras foram submetidas a quatro etapas de extrações em sequência, que resultaram nas seguintes fases: lixiviável, redutível, oxidável e pseudo-residual; e adicionalmente submetidas as análises

mineralógicas por DRX e ATD. A cronologia da sedimentação também foi estabelecida, através de datação pelo decaimento radioativo do isótopo ^{210}Pb . Este estudo revela que as concentrações de metais pesados indicam níveis elevados nos primeiros intervalos de profundidade. Um fator de risco adicional é indicado pela extração sequencial, onde uma parcela significativa das concentrações de As e Zn encontram-se na fase lixiviável, e portanto, facilmente disponíveis à incorporação biológica. A taxa média de sedimentação, obtida com as análises de ^{210}Pb , aponta para o aumento nas taxas de erosão e sedimentação entre 1890 e 1930.

1. INTRODUÇÃO

A história da poluição por metais pesados em sistemas fluviais e lacustres vem sendo objeto de pesquisas, que utilizam sedimentos depositados segundo ordem cronológica como registros de poluição (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 dos 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., 1999; Lacerda et al., 1991; Patchineelam et al., 1988).

O presente estudo foi realizado na região do médio curso do rio Paraíba do Sul, a qual apresenta um clima sub-úmido a úmido, com índices pluviométricos que variam de 1100 mm a 1700 mm. A vegetação no vale do rio Paraíba do Sul é formada predominantemente por pastagens.

As amostras de sedimentos foram analisadas quimicamente por um método de extração seqüencial onde cada fase extraída reflete uma forma específica de associação metal/sedimento. A cronologia da sedimentação foi obtida a partir da determinação da variação da atividade do isótopo ^{210}Pb em cada um dos intervalos de profundidade.

Os trabalhos de caracterização ambiental já realizados na região contemplam somente a situação atual, através de amostras de sedimentos coletadas em superfície. Já neste trabalho, os resultados permitem reconstruir a evolução temporal da poluição por metais pesados, por meio da coleta de perfis de sedimento a até 50 cm de profundidade.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo a avaliação preliminar da evolução histórica da poluição por metais pesados causada por atividades industriais na bacia do rio Paraíba do Sul, particularmente entre os municípios de Resende e Volta Redonda.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de perfis de sedimento de planícies de inundação foram coletadas utilizando-se tubos de PVC, inseridos manualmente no terreno. Os testemunhos PPS 1, PPS 2 e PPS 6 foram coletados em locais onde haviam condições morfológicas e hidrodinâmicas favoráveis a formação deste tipo de depósito nas margens do rio. Os testemunhos PPS 1 e PPS 2 foram coletados a jusante da cidade de Volta Redonda, e o PPS 6 entre Resende e Volta Redonda. Cada uma das estações de coleta foi geo-referenciada com o auxílio de um **G.P.S.** (*Global Positioning System*).

Cada testemunho foi dividido em intervalos de 2 cm de profundidade nos primeiros 10 cm e em intervalos de 4 cm até atingir a base. A cada intervalo foram coletadas duas replicatas do sedimento. Em laboratório, determinou-se a umidade das amostras para que as análises fossem conduzidas a partir do sedimento úmido, evitando possíveis contaminações.

A caracterização mineralógica qualitativa do testemunho PPS 2 foi realizada através de difração de raio-X (DRX), enquanto que a quantificação das espécies minerais foi obtida através de análises termogravimétricas (ATD).

O testemunho PPS 6 foi utilizado para a avaliação da taxa de sedimentação, através de datação pelo decaimento radioativo do isótopo ^{210}Pb . As análises foram realizadas nos laboratórios do **U.S.G.S.** (*United States Geological Survey*).

As técnicas utilizadas para a extração sequencial em amostras de sedimento e material particulado se diferenciam, principalmente, em termos dos reagentes utilizados e das fases de interesse. As extrações sequenciais foram conduzidas em tubos de centrífuga de vidro, segundo metodologia modificada a partir de Tessier *et al.* (1979) e Davidson *et al.* (1994). Segundo Tessier *et al.* (1979) foi verificado que a eficiência da extração atingiu seu limite após 5h de agitação. Sendo assim o período de agitação de 5h foi tomado como padrão na metodologia utilizada.

As fases obtidas durante o processo de extração podem ser descritas como: *lixiviável* (englobando a fase *trocável*), que possui maior mobilidade e é extraída com CH_3COOH 0,1 M; *reduzível*, extraída com uma solução de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,1 M; *oxidável*, extraída após uma oxidação com H_2O_2 30 %, com retomada em $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 M; e *pseudo-residual*. A metodologia de

Tessier *et al.* (1979) foi modificada na sua última fase, chamada *pseudo-residual*. Utilizou-se água-régia, HCl (PA) + HNO₃ (PA) (3 : 1 em volume), com a finalidade de extrair, ainda que não completamente, os metais associados à matriz silicatada. As determinações analíticas de metais nas fases extraídas foram conduzidas por espectrometria de absorção atômica com chama, com forno de grafite e com geração de vapor frio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com relação à evolução das taxas de sedimentação na área de estudo, observa-se que houve um aumento substancial no período de 1890 a 1930, com 0,25 cm/ano, enquanto que a taxa média ao longo do testemunho corresponde a 0,187 cm/ano (Figura 1). Pode-se observar ainda que o período de sedimentação mais rápida, de 1890 a 1930, corresponde ao auge do *Ciclo do Café* no vale do rio Paraíba do Sul. Portanto, verifica-se que o método de datação utilizado, além de indicar as idades relativas de cada intervalo de profundidade, fornece uma avaliação de uso do solo, particularmente quanto ao desmatamento na região ao longo da história.

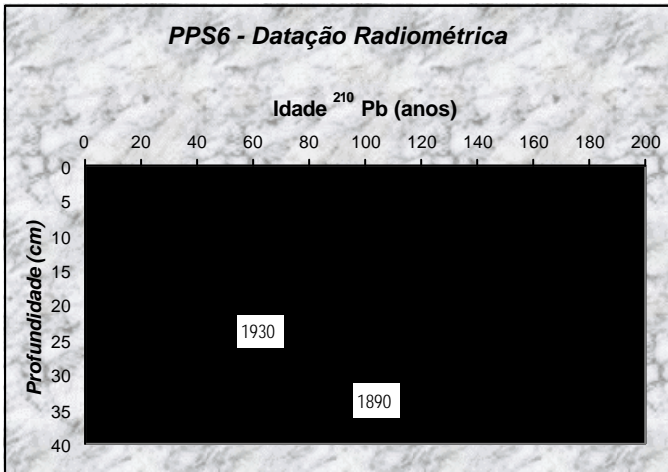


Figura 1: Cronologia da sedimentação obtida pelo método do isótopo ²¹⁰Pb no PPS 6

As análises mineralógicas qualitativas, obtidas por difração de raios-X, indicam a predominância de caolinita, gibbsita, goethita, microclina, muscovita e quartzo. Nos termogramas, foram observadas três regiões de perda de massa que encontram-se nas faixas de temperatura de 0 a 150°C, de 150 a 300 °C e de 300 a 700 °C, permitindo a quantificação de algumas espécies minerais. Na faixa de 150 a 300 °C observa-se desidroxilação tanto da goethita (de 250 - 360 °C) quanto da gibbsita (de 240 - 350 °C). Na faixa de 300 a 700 °C ocorre a desidroxilação da caolinita (Todor,1976). Os resultados revelaram a presença de 20,9 a 39,7% de caolinita, 1,4 a 3,4% de gibbsita e 4,9 a 11,5% de goethita.

Previamente à extração seqüencial no testemunho PPS 1, as amostras foram submetidas à análise de concentrações *pseudo-totais* dos metais, através de digestão em água régia. A partir desses resultados, observou-se que os valores obtidos por digestão em água régia estiveram muito próximos daqueles obtidos pelo somatório das fases da extração seqüencial, com desvios de \approx 10% em média. Passou-se então, no PPS 2, a adotar os valores obtidos pelo somatório das fases da extração seqüencial, representando as concentrações *pseudo-totais* dos metais.

A ocorrência de concentrações de metais mais elevadas nos intervalos superiores dos testemunhos PPS 1 e PPS 2 pode ser atribuída ao fenômeno de decomposição, principalmente de restos vegetais, gerando enriquecimento em carbono orgânico dissolvido em superfície (Figuras 2 e 3). A atividade do carbono orgânico está diretamente relacionada à complexação e acumulação de metais pesados em ambientes aquáticos - conforme indicado por Silva-Forsberg et al. (1999) em estudo realizado sobre Hg no rio Negro, tributário do rio Amazonas.

No PPS 2, as concentrações de metais parecem estar diluídas por material detritico (solos) proveniente das margens próximas ao ponto de amostragem, conforme indicado tanto pela menor participação de matéria orgânica, como pela ocorrência de concentrações de As, Zn, Pb e Hg mais baixas que no PPS 1, especialmente no intervalo de 26 cm de profundidade até a superfície (Figura 3). Devido aos maiores contrastes de concentrações entre ambos os testemunhos, esses parecem ser os metais que estão sendo transportados pelo rio Paraíba do Sul em concentrações que excedem aquelas encontradas no PPS 2. As concentrações de metais no PPS 2 estariam representando os níveis naturais de ocorrência nos solos da região (background).

As anomalias presentes na superfície de ambos os testemunhos, para quase todos os metais, indicam a maior eficiência da matéria orgânica no processo de remobilização e adsorção desses elementos, não indicando necessariamente níveis de poluição mais elevados nos dias de hoje (Figuras 2 e 3).

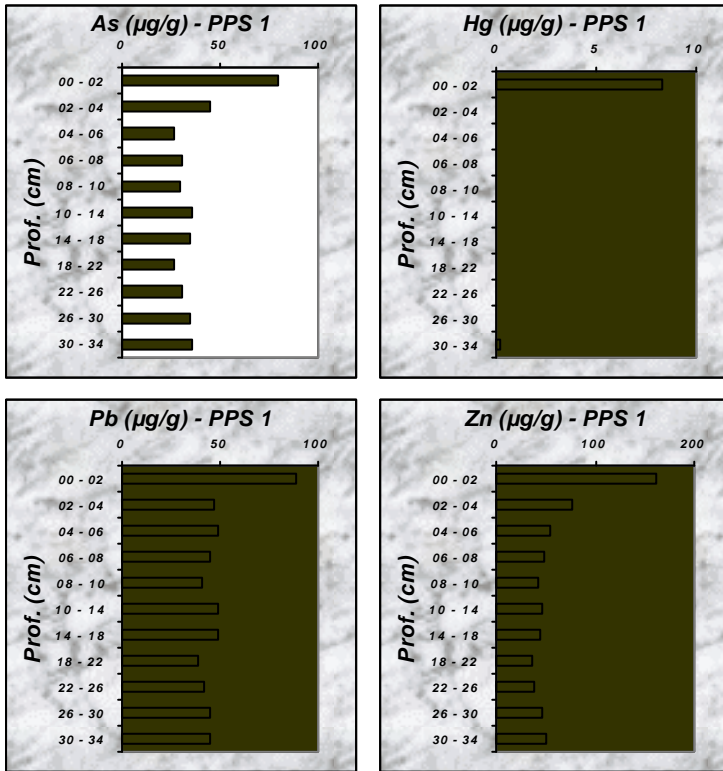


Figura 2: Distribuição das concentrações *pseudo-totais* de As, Hg, Pb e Zn no testemunho PPS 1.

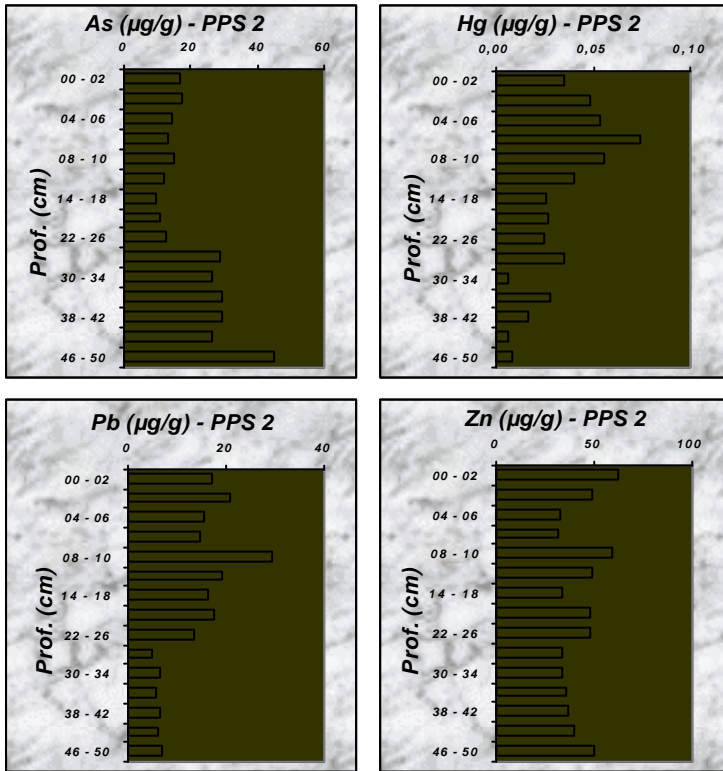


Figura 3: Distribuição das concentrações *pseudo-totais* de As, Hg, Pb e Zn no testemunho PPS 2.

Com relação à forma química de ocorrência dos metais, indicada através da extração sequencial, pode-se avaliar o potencial de remobilização dos metais, e conseqüentemente sua disponibilidade para interações com a água e organismos aquáticos. Aqueles metais, cuja extração indica uma maior ocorrência na fase residual, não representam risco ao meio ambiente, pois não estariam disponíveis às reações de oxi-redução e solubilização. Por outro lado, os metais cuja extração indica predominância das fase oxidável, redutível e lixiviável, representam um risco crescente ao meio ambiente, pois

são sensíveis a pequenas variações dos valores de pH e do potencial de oxidação-redução da água.

Nos primeiros intervalos do PPS 1, observa-se que os metais As e Zn possuem uma distribuição por fases geoquímicas indicando grande mobilidade. Particularmente, o As possui uma distribuição com mais de 90% de associação à fase lixiviável, indicando uma forma química de ocorrência facilmente disponível às interações com a água e os organismos aquáticos. O Zn apresenta maior associação à fase lixiviável também no intervalo de 18 a 22 cm (Figura 4).

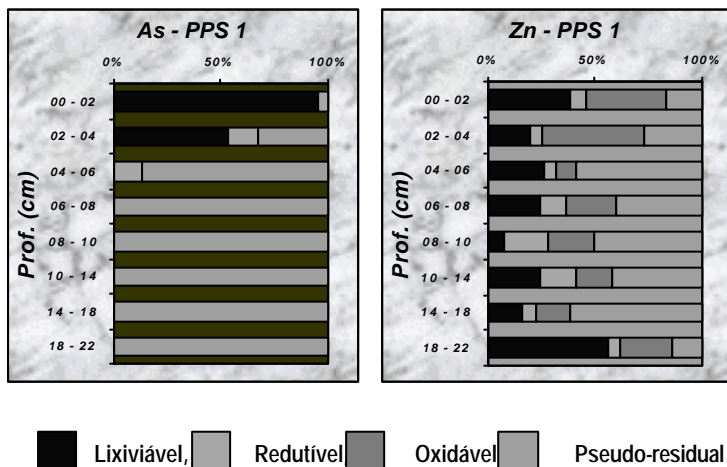


Figura 4: Extrações sequenciais de As e Zn no PPS 1

No PPS 2, foi encontrado um comportamento semelhante, para As e Zn, àquele observado no PPS 1. O Pb também indicou uma associação predominante às fases lixiviável, redutível e oxidável. Essa associação é mais evidente nos primeiros 20 cm de profundidade, onde além de As, Pb e Zn apresentarem uma maior disponibilidade nas três primeiras fases geoquímicas, o Hg também apresentam um aumento dessa disponibilidade na fase oxidável (Figura 5).

Embora as concentrações *pseudo-totais* de As, Zn, Pb e Hg no PPS 2 estejam dentro de faixas de ocorrência características de áreas não contaminadas, exceção feita aos 10 cm superficiais, observa-se que os metais não se encontram sob forma quimicamente estável, representando um fator de risco ao meio ambiente. Observa-se que essa mudança de comportamento, de 20 cm de profundidade até a superfície, corresponde a um período da história que começa aproximadamente em 1930 (Figura 1). Esse período corresponde ao início do declínio do *Ciclo do Café* e ao início do processo de industrialização no vale do rio Paraíba do Sul.

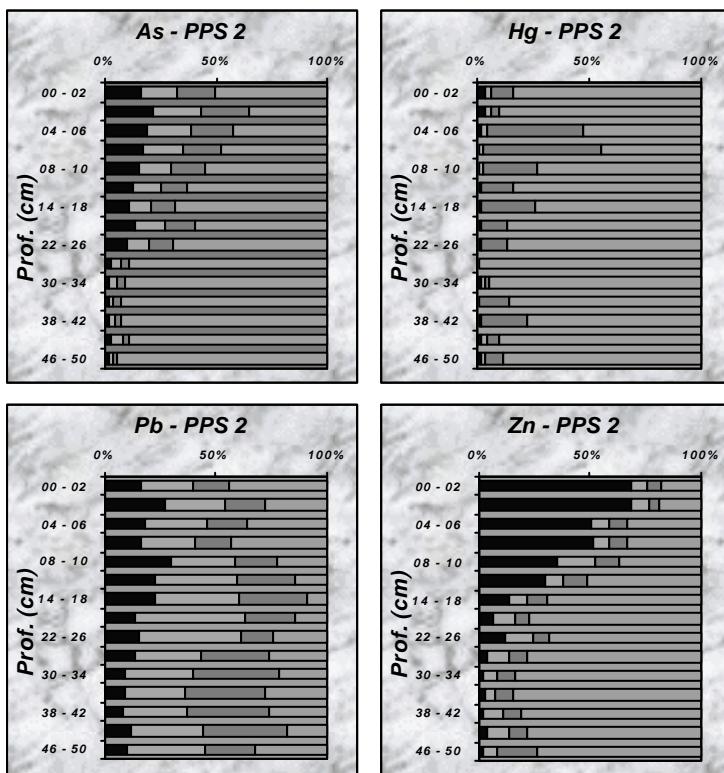


Figura 5: Extrações sequenciais de As, Hg, Pb e Zn no PPS 2 (Legenda: Idem Figura 4)

5. CONCLUSÕES

A taxa média de sedimentação no rio Paraíba do Sul, obtida com as análises de ^{210}Pb , aponta para o aumento nas taxas de erosão e sedimentação entre 1890 e 1930, como consequência do desmatamento associado ao *Ciclo do Café*.

A partir de 1930, aproximadamente, o processo de industrialização parece ter provocado um aumento progressivo na disponibilidade de metais no rio Paraíba do Sul, conforme indicado por suas formas químicas de ocorrência no PPS1 e PPS 2. A aparente contradição observada no PPS 2, com concentrações ao mesmo tempo mais baixas e com maior mobilidade, parece estar relacionada ao papel desempenhado pela matéria orgânica mais abundante no PPS 1. O ambiente redutor ali formado estaria provocando a redução dos metais para formas químicas mais estáveis, como sulfetos, caracterizando o estágio inicial das transformações pré-diagenéticas que normalmente ocorrem nos sedimentos.

O maior fator de risco ambiental encontrado no presente estudo está relacionado à ocorrência de As e Zn, que além de apresentarem concentrações anômalas, encontram-se facilmente disponíveis à incorporação biológica.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq, por ter concedido a bolsa, à COA e ao LEM pela execução das determinações analíticas de metais e à pesquisadora Isabele B. Aranha pela execução das análises termogravimétricas.

BIBLIOGRAFIA

- Davidson, C.M.; Thomas, R.P.; Sharon, E.M.; Perala, R.; Littlejohn, D. & Ure, A. M. (1994). "Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments". *Analytica Chimica Acta*, 291: 277-286.
- 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.

- Patchineelam, S.R.; Leitão-Filho, C.M.; Kristotakis, K. & 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. & Billström, K. (1999). "The medieval metal industry was the cradle of modern large-scale atmospheric lead pollution in Northern Europe". *Environmental Science and Technology*, 33: 4391-4395.
- Rodrigues-Filho, S. & 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. & 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.
- Silva-Forsberg, M.C.S.; Forsberg, B.R. e Zeidemann, V.K. (1999). "Mercury contamination in humans linked to river chemistry in the Amazon Basin". *Ambio*, 26: 1-14.
- Skei, J.M.; Loring, D.H. & 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. & Loring, D.H. (1981). "Geochronology for mercury pollution in the sediments of the Saguenay Fjord, Quebec". *Environmental Science and Technology*, 15: 944-951.
- Swennen, R.; van der Sluys, J.; Hindel, R. & 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. & Bisson, M. (1979). "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". *Analytica Chimica Acta*, 51: 844-850.
- Todor, N.D. (1976). "Thermal Analysis of Minerals". Abacus press, 107-216.
- Xie, X. & Cheng, H. (1997). "The suitability of floodplain sediment as a global sampling medium: evidence from China". *Journal of Geochemical Exploration*, 58: 51-62.