

Evolução Temporal da Poluição por Metais Pesados em Sedimentos do Rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro

**Saulo Rodrigues Filho
Mário Gomes Ribeiro Júnior
Arnaldo Alcover Neto
Marilu de Menezes Silva
Eurico Zimbres
Allegra Viviane Yallouz
Zuleika Castilhos
Anderson Rocha da Silva
João Felipe Mitre de Araújo**

Presidência da República

FERNANDO HENRIQUE CARDOSO

MARCO ANTÔNIO MACIEL

Vice-presidente

Ministério da Ciência e Tecnologia

RONALDO MOTA SARDENBERG

CARLOS AMÉRICO PACHECO

Secretário Executivo

JOÃO E. STEINER

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

GILDO DE ARAÚJO SÁ CAVALCANTI DE ALBUQUERQUE

Diretor

FERNANDO A. FREITAS LINS

Coordenação de Inovação Tecnológica (CTEC)

ROBERTO C. VILLAS-BÔAS

Coordenação de Desenvolvimento Sustentável (CODS)

CARLOS CÉSAR PEITER

Coordenação de Apoio a Pequenas e Médias Empresas (CPME)

AUGUSTO WAGNER PADILHA MARTINS

Coordenação de Planejamento e Gestão Operacional (CPGO)

ARNALDO ALCOVER NETO

Coordenação de Análises Mineraias (COAM)

COSME ANTÔNIO MORAES REGLY

Coordenação de Administração (COAD)

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN-0103-7374

Evolução Temporal da Poluição por Metais Pesados em Sedimentos do Rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro

SAULO RODRIGUES FILHO

Doutor em Ciências Ambientais pela
Universidade de Heidelberg, Alemanha;
Mestre em Geoquímica Ambiental pela
Universidade Federal Fluminense;
Graduado em Geologia pela Universidade
do Estado do Rio de Janeiro. Pesquisador
Titular e chefe do Serviço de Gestão
Ambiental do CETEM.

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

RICARDO MELAMED

Editor

LUIZ GONZAGA SANTOS SOBRAL

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Juliano Peres Barbosa (CETEM), Marisa B. de M. Monte (CETEM),
Paulo Sérgio Moreira Soares (CETEM),
Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM),
Vicente Paulo de Souza (CETEM)
Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ),
Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS),
José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sanches (EPUSP), Virginia
Sampaio Ciminelli (UFMG)

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao
setor minero-metalúrgico, nas áreas de tratamento e
recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidas, ao
menos em parte, no CETEM

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade
exclusiva do(s) autor(es)

Jackson de Figueiredo Neto **COORDENAÇÃO EDITORIAL**
Vera Ribeiro **CAPA/EDITORIAÇÃO ELETRÔNICA**

Evolução Temporal da Poluição por Metais Pesados em Sedimentos
do Rio Paraíba do Sul, estado do Rio de Janeiro/Saulo Rodrigues Filho *et al.*
Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.

34 p. (Série Tecnologia Mineral, 26)

1. Metais pesados - Aspectos Ambientais. 2. Poluição. I. Rodrigues
Filho, Saulo. II. Centro de Tecnologia Mineral. III. Série. IV. Série.

ISBN 85-7227-175-9

ISSN 0103-7374

CDD 628.5

Apresentação

A poluição proveniente do percentual de metais pesados contidos em sedimentos nos sistemas fluviais e lacustres, embora venha sendo estudada desde a década de 80, principalmente no Hemisfério Norte, em nosso país, entretanto, a pesquisa ainda é pouco expressiva.

No trabalho desenvolvido sob o título "Evolução Temporal da Poluição por Metais Pesados em Sedimentos do Rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro", coordenado pelo Dr. Saulo Rodrigues Filho, envolvendo 08 (oito) pesquisadores, a metodologia adotada foi a tentativa de reconstrução da evolução temporal das concentrações de metais pesados nos sedimentos do Rio Paraíba do Sul, no trecho entre os municípios de Resende e Volta Redonda, RJ, fornecendo subsídios técnicos para um gerenciamento ambiental mais adequado.

Através de testemunhos de sedimentos, pretendem os autores: determinação da taxa de sedimentação nos locais estudados, a partir de dados geocronológicos; estabelecimento das curvas de enriquecimento/empobrecimento de metais pesados nos sedimentos no decorrer dos últimos 100 (cem) anos, aproximadamente, e avaliação do potencial de remobilização de metais pesados no pacote sedimentar, a partir dos estudos geoquímicos.

Ao longo do texto, os autores abordam detalhadamente o material utilizado nos testemunhos e a metodologia adotada, justificando perfeitamente a conveniência da escolha metodológica.

Na análise dos resultados, os autores, abordam detalhadamente: avaliação das taxas de sedimentação nos testemunhos; caracterização mineralógica dos mesmos; extração pseudo-total de metais nos testemunhos, e extração seqüencial.

Nas conclusões, com base nos resultados obtidos, os autores constatam a ocorrência de anomalias nas concentrações de As e Zn, em condições químicas favoráveis à absorção biológica.

Gildo de Araújo Sá C. de Albuquerque
Diretor do CETEM

Sumário

Resumo	9
Abstract	10
1. Introdução	11
2. Objetivos	14
3. Materiais e Métodos	15
4. Resultados e Discussão	19
4.1. Avaliação das Taxas de Sedimentação no Testemunho PPS-6	19
4.2. Caracterização Mineralógica do Testemunho PPS-2.	21
4.3. Extração Pseudo-Total de Metais nos Testemunhos PPS-1 e 2	21
4.4. Extração Seqüencial	27
5. Conclusões	33
Agradecimentos	34
Bibliografia	35

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: As, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Fe e Mn. A área de estudo situa-se entre as cidades de Resende e Volta Redonda, onde há uma significativa concentração de empreendimentos industriais. A técnica de análise química consiste de extrações seqüenciais onde as amostras são submetidas a quatro etapas, que resultam nas seguintes fases: lixiviável, redutível, oxidável e pseudo-residual. Através da determinação das concentrações de metais pesados em cada fase extraída, juntamente com análises mineralógicas e a cronologia da sedimentação, pode-se avaliar suas formas químicas de ocorrência e suas oscilações ao longo do tempo.

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.

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 sob formas químicas facilmente disponíveis à solubilização e incorporação biológica.

Palavras-Chave: Poluição por Metais Pesados, História da Poluição, Extração Seqüencial, Análise de Risco Ambiental

Abstract

The present study aims to reconstruct the recent history of the heavy metal pollution from geochemical and geochronological investigations in floodplain sediments of the Paraíba do Sul river, State of Rio de Janeiro, Brazil. Matter of concern in a highly industrialized region, surface waters of the Paraíba do Sul river are responsible for 80% of the water supply to Rio de Janeiro City. Moreover, availability of heavy metals to the soluble phase was assessed through a sequential extraction procedure.

The medium sedimentation rate in the Paraíba do Sul river, obtained with analyses of ^{210}Pb , points to a major increase between 1890 and 1930, as a consequence of deforestation associated to the so-called Brazilian Coffee Cycle. Starting from 1930, approximately, the industrialization process provoked a progressive increase in metal availability in the river, as indicated by their chemical forms of occurrence.

A major environmental risk found in the present study is related to the occurrence of As and Zn, that besides presenting anomalous concentrations, are likely to easily meet their soluble chemical form which would favor their biological uptake.

Keywords: Assessment of Heavy Metal Pollution; Pollution History; Sequential Extraction; Environmental Risk.

1. Introdução

O presente trabalho é resultado de projeto de pesquisa, financiado pela FAPERJ e iniciado em janeiro de 2000, que buscou, primeiramente, identificar pontos de acumulação de sedimentos silto-argilosos e de metais pesados na bacia do rio Paraíba do Sul, notadamente no trecho compreendido entre os municípios de Resende e Volta Redonda, onde foram selecionados 3 testemunhos de sedimentos de planícies de inundação, PPS-1, PPS-2 e PPS-6 (Fig. 1).

O estudo dos níveis de poluição por metais pesados, associados a sedimentos fluviais depositados em diferentes períodos de nossa história recente, demonstra a importância do controle ambiental na emissão de efluentes industriais.

O monitoramento conduzido pelos órgãos de controle ambiental, geralmente, baseia-se na análise de amostras de água e de efluentes industriais. Esses resultados analíticos representam uma "fotografia" da qualidade da água no instante da coleta. Portanto, despejos clandestinos e descontinuados podem não ser detectados pelo monitoramento das águas. Os sedimentos de planícies de inundação, por sua vez, refletem a qualidade das águas de forma cumulativa e contínua. Dessa forma, a avaliação de níveis de poluição em sistemas de drenagem não deve prescindir de dados sobre a composição química dos sedimentos (Müller, 1979).

A abordagem para se reconstruir 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).

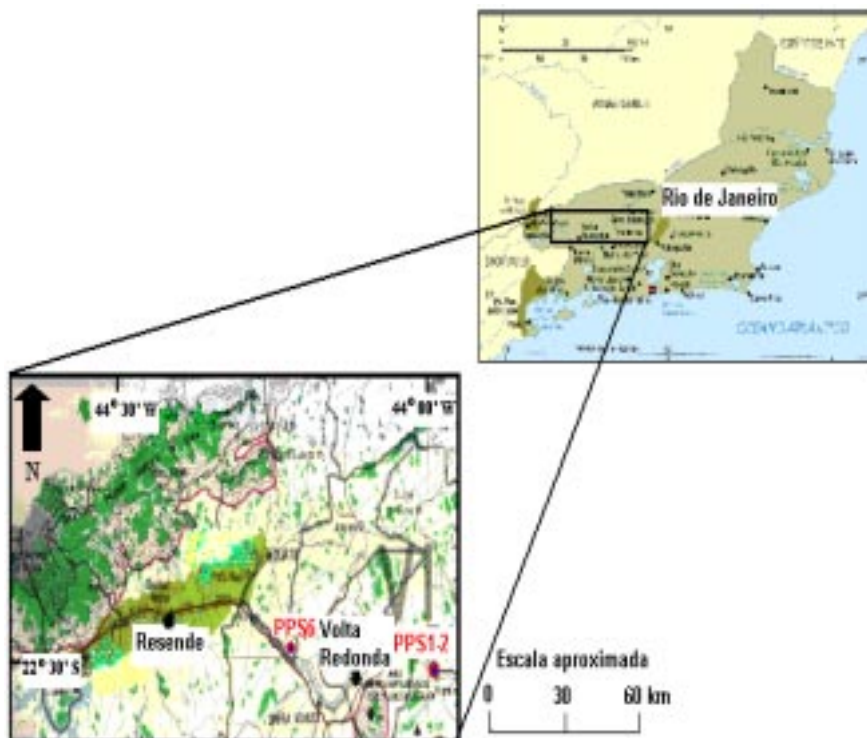


Figura 1 - Mapa de localização das estações de amostragem no médio curso do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro

A principal hipótese de trabalho adotada pela presente pesquisa é de que a reconstrução da evolução temporal das concentrações de metais pesados, nos sedimentos do rio Paraíba do Sul, constitui um indicador da qualidade das águas superficiais numa perspectiva histórica, fornecendo subsídios técnicos para a formulação de políticas de gerenciamento ambiental da maior bacia hidrográfica fluminense.

A partir da comparação dos resultados oriundos de três testemunhos sedimentares, tornou-se possível a identificação de locais de acumulação de sedimentos silto-argilosos e de metais pesados (*sinks*), os quais sofreram variações ao longo do tempo,

como decorrência dos diferentes tipos de atividades econômicas desenvolvidas historicamente ao longo da bacia do rio Paraíba do Sul.

Outra hipótese é de que o desmatamento provocado pela ocupação territorial, principalmente a partir do Ciclo do Café no vale do rio Paraíba do Sul, na primeira metade do século XIX, favoreceu um significativo aumento das taxas de erosão na bacia de captação do rio, e, por conseguinte, das taxas de sedimentação nas suas planícies de inundação. O maior aporte de sedimentos detríticos implicaria numa predominância da componente geoquímica derivada de fontes litogênicas, como solos e manto de intemperismo. Em contrapartida, a partir da metade do século XX inicia-se o período industrial, e com ele passaria a ser relevante a componente geoquímica derivada de fontes antropogênicas, caracterizadas, principalmente, por efluentes industriais e defensivos agrícolas.

2. Objetivos

A determinação das concentrações de metais pesados, por intervalos de profundidade, busca estabelecer a cronologia da poluição, avaliando-se o potencial de remobilização de metais pesados nos sedimentos, a partir de extrações seletivas (fases geoquímicas) e da caracterização do substrato mineralógico, que indicam, por sua vez, as formas de associação metal/sedimento.

A identificação de locais de acumulação preferencial de sedimentos silto-argilosos e de metais pesados (*sinks*) ao longo do rio Paraíba do Sul, e ao longo do tempo, tem por objetivo avaliar a evolução de indicadores da qualidade ambiental nessa bacia hidrográfica.

Os objetivos específicos do projeto estão divididos em 3 tópicos:

Determinação da taxa de sedimentação nos locais estudados, a partir dos dados geocronológicos (datação radiométrica com o isótopo ^{210}Pb);

Estabelecimento das curvas de enriquecimento/empobrecimento de metais pesados nos sedimentos no decorrer dos últimos 100 anos, aproximadamente;

Avaliação do potencial de remobilização de metais pesados no pacote sedimentar, a partir do estudo de fases geoquímicas;

3. Materiais e Métodos

A caracterização mineralógica e geoquímica de três testemunhos de sedimentos pelíticos permite associar o estudo de fases geoquímicas à mineralogia dessas matrizes. Foram selecionados para esse estudo sedimentos depositados em ambientes de baixa energia, principalmente planícies de inundação. Esses ambientes são caracterizados por depósitos sedimentares formados em depressões naturais próximas às margens do rio, que durante períodos de cheia recebem o aporte de sedimentos transportados em suspensão, como consequência do transbordamento do rio. Tais características permitem a preservação da cronologia da sedimentação, uma vez que a atividade erosiva nesses ambientes é insignificante, devido à baixa energia de transporte do rio na faixa de transbordamento.

A cronologia da sedimentação foi obtida através da datação radiométrica com o isótopo ^{210}Pb do testemunho PPS-6, utilizando detector de radiação gama, conforme técnica descrita por Smoak and Patchineelam (1999). Esse é o método de análise isotópica mais indicado para se estabelecer a datação de sedimentos recentes, depositados há menos de 500 anos (Shotyk et al., 1998). O ^{210}Pb é um isótopo radioativo que ocorre naturalmente e faz parte da série de decaimento do urânio (^{238}U). O ^{238}U possui uma meia-vida quase infinita, fazendo com que sua concentração na crosta terrestre permaneça praticamente inalterada ao longo do tempo. O mesmo não ocorre com o ^{210}Pb , que possui meia-vida de 22,3 anos, sendo, portanto, a sua atividade no sedimento inversamente proporcional ao tempo decorrido após a sedimentação. Em outras palavras, assumindo-se um aporte constante de ^{210}Pb da atmosfera para os sedimentos superficiais, a atividade desse isótopo numa determinada profundidade, estaria reduzida à metade num estrato depositado há 22,3 anos (Smoak and Patchineelam, 1999).

Foram selecionados para este estudo, os metais Hg, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn, por sua relevância do ponto de vista toxicológico, e Fe e Mn por serem os principais elementos envolvidos no ciclo geoquímico de metais traços em meio hídrico.

Foram utilizadas como objeto de estudo, amostras de sedimentos de planícies de inundação coletadas sob a forma de testemunhos. As condições morfológicas e hidrológicas em ambientes de planície de inundação favorecem o acúmulo, durante períodos de cheia, de sedimentos finos transportados em suspensão. A granulometria fina dos sedimentos normalmente encontrados nesses ambientes é indicada para estudos de avaliação do grau de poluição por metais pesados em drenagens, devido à sua elevada superfície específica.

As concentrações de *background* (níveis naturais) de metais pesados foram determinadas a partir da análise de amostras de sedimentos isentas de contribuições antropogênicas. Tais amostras foram coletadas na porção inferior dos testemunhos, cujos sedimentos teriam sido depositados anteriormente ao início das atividades industriais na região (período pré-industrial).

Visando a determinação de concentrações pseudototais de metais pesados, a digestão das amostras de sedimentos foi feita com água régia (HCl: HNO₃, 3:1) a 160°C por 3 horas, conforme metodologia utilizada por Rodrigues-Filho e Müller (1999). A análise de metais foi efetuada através de espectrômetro de absorção atômica de chama, de vapor frio e com forno de grafita.

As análises mineralógicas foram conduzidas em amostras dos testemunhos PPS-1 e PPS-2, baseando-se na determinação qualitativa das espécies mineralógicas presentes, por difratometria de raios-x. A determinação quantitativa por termogravimetria foi conduzida somente no PPS-2. O método termogravimétrico permite a quantificação das espécies minerais que sofrem desidroxilação (perda de massa) com o aumento de temperatura.

Geralmente, as técnicas utilizadas para a extração sequencial em amostras de sedimento e material particulado se diferenciam em termos dos reagentes utilizados e da fase de interesse. Normalmente, em estudos ambientais envolvendo agentes poluentes, a fase dita residual, comumente associada a silicatos, possui pouco interesse. Essa fase representa a fração do analito que possui maior estabilidade e, portanto, encontra-se menos disponível às interações com a água e com organismos aquáticos. As fases de maior interesse podem ser descritas genericamente como: trocável, associada a sítios de adsorção e que possui

maior mobilidade, sendo facilmente extraída por uma solução salina; lixiviável, associada a bases fracas e extraída com uma solução ácida fraca; redutível, ligada principalmente a óxi-hidróxidos de ferro e manganês; oxidável, associada à matéria orgânica; e pseudo-residual, associada a minerais passíveis de extração com uma mistura ácida forte, sem contudo efetuar a completa dissolução do minerais silicatados.

No presente estudo, as concentrações obtidas com diferentes extratantes foram agrupadas, segundo técnica modificada a partir de Tessier *et al.* (1979) e Davidson *et al.* (1994), em quatro fases geoquímicas: lixiviável, oxidável, redutível e residual. Os resultados obtidos a partir dessa extração seletiva foram utilizados não só para a avaliação do potencial de remobilização dos metais, mas também para a identificação de possíveis enriquecimentos naturais pós-deposicionais causados por processos pré-diagenéticos envolvendo os ciclos de Fe e Mn, os quais podem confundir a interpretação das concentrações de origem antropogênica.

A precisão e a reprodutibilidade das análises químicas foram avaliadas através de determinações em duplicata e com a digestão de padrões certificados em cada grupo de amostras.

Em laboratório, determinou-se o grau de umidade das amostras para que as análises fossem conduzidas a partir do sedimento úmido, evitando-se com isso possíveis contaminações durante a etapa de secagem. Cada testemunho foi dividido em intervalos de 2cm de profundidade, e a cada intervalo coletadas amostras em duplicata do sedimento para as extrações seqüenciais. Os reagentes utilizados na extração seqüencial foram: ácido acético (CH_3COOH) 0,11M, para a fase lixiviável, cloreto de hidroxilamina 0,1M ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$), para a fase redutível, peróxido de hidrogênio 30% v/v (H_2O_2) e acetato de amônio 1M (NH_4Ac), para a fase oxidável, e finalmente a água régia e ácido clorídrico 5% v/v (HCl) para a extração residual.

As extrações seqüenciais foram conduzidas em tubos de centrífuga, sendo que a cada etapa adicionou-se ao sedimento úmido 50ml do reagente correspondente. Na fase residual, adicionou-se 10ml de água régia sob aquecimento a 160°C por 3h, seguido da adição de HCl 5% v/v 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) da Coordenação de Química Analítica (CQA) do CETEM.

4. Resultados e Discussão

4.1 Avaliação das Taxas de Sedimentação no Testemunho PPS-6

A cronologia da sedimentação no médio curso do rio Paraíba do Sul foi obtida através da datação radiométrica do testemunho PPS-6, utilizando-se o isótopo ^{210}Pb . Conforme ilustrado na Figura 2, observa-se que houve um aumento substancial da taxa de sedimentação 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. Os dados referentes aos 10 cm superficiais foram ignorados no cálculo da taxa média de sedimentação, por estarem sujeitos a perturbações de origem animal e vegetal, posteriores à sedimentação (bioturbações).

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.

O isótopo ^{210}Pb é um elemento radioativo presente na natureza que pertence à série de decaimento radioativo do ^{238}U . O isótopo ^{226}Ra , presente em solos e sedimentos, exibe o mesmo nível de radioatividade do ^{238}U , a partir do qual ele se origina. A partir do decaimento do ^{226}Ra , forma-se o gás inerte radioativo ^{222}Rn , que é emitido para a atmosfera (USGS, 2001).

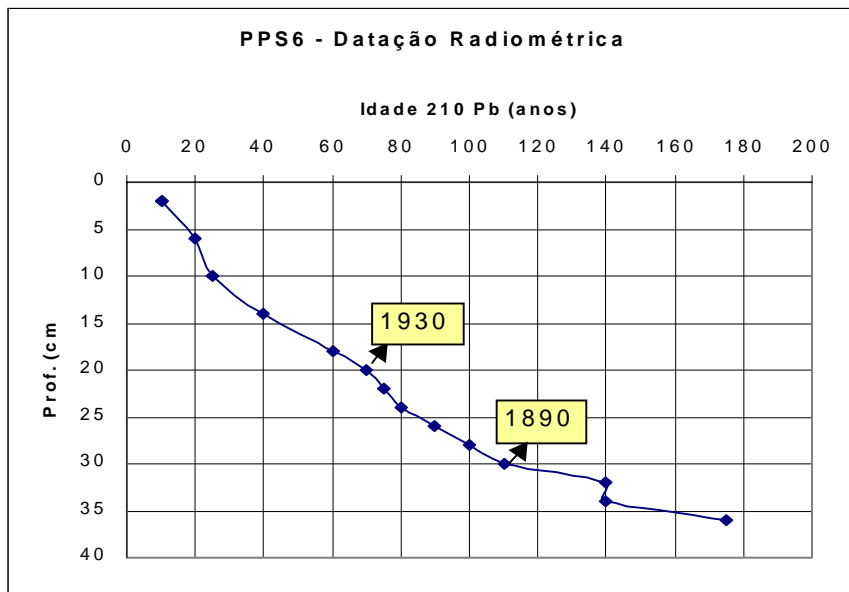


Figura 2 - Datação radiométrica com ^{210}Pb no testemunho PPS-6

Após um tempo de residência na atmosfera de vários dias, o ^{222}Rn decai para formar o isótopo ^{218}Po , um radionuclídeo metálico, que depois de um período de horas/dias se precipita sobre a superfície terrestre. Em seguida, ocorrem outros decaimentos, formando-se o isótopo ^{210}Pb , que quando atinge lagos e oceanos, tende a se fixar nas partículas de sedimentos. Após um período de cerca de dois anos, chega-se a um estágio de equilíbrio entre o ^{210}Pb e o ^{210}Po , ocasionando atividades idênticas de ambos. Por essa razão, opta-se pela medição da radiação alfa do ^{210}Po , no lugar do ^{210}Pb , pois ela permite a obtenção de resultados com maior exatidão (USGS, 2001).

Para a interpretação dos dados, utiliza-se o ^{210}Po excedente em relação ao background de ^{210}Po , produzido pelo decaimento do ^{226}Ra , para quantificar a deposição atmosférica do ^{210}Pb , a qual assume-se ter sido constante ao longo do tempo.

4.2 Caracterização Mineralógica do Testemunho PPS-2

Os diversos intervalos de profundidade no PPS-2 apresentaram composição mineralógica homogênea, formada por quartzo, caolinita, muscovita, microclínio, gibbsita e goethita, em ordem decrescente de abundância.

O método termogravimétrico utilizado permitiu a quantificação das espécies minerais que sofrem desidroxilação (perda de massa) com o aumento de temperatura até 700°C, quais sejam, caolinita, gibbsita e goethita. Nos termogramas, foram observadas três regiões de perda de massa que se encontram nas faixas de temperatura de 0 a 150°C, de 150 a 300 °C e de 300 a 700 °C. A faixa de 150 a 300 °C representa a desidroxilação tanto da goethita (de 250 a 360 °C) quanto da gibbsita (de 240 a 350 °C). Na faixa de 300 a 700 °C ocorre a desidroxilação da caolinita (Todor,1976). A distribuição dos teores desses minerais revela dois intervalos de profundidade, de 8 a 10 cm e de 26 a - 30 cm, onde há um acentuado aumento nos teores do argilo-mineral caolinita e de óxi-hidróxidos de Fe e Al, representados por goethita e gibbsita, indicando uma maior capacidade de adsorção de metais nesses intervalos (Fig. 3).

4.3 Extração Pseudo-Total de Metais nos Testemunhos PPS-1 e 2

Os testemunhos PPS-1 e PPS-2 representam a porção inferior da área de estudo, caracterizando uma região que recebe a influência de empreendimentos industriais situados às margens do rio Paraíba do Sul, desde o Estado de São Paulo até Volta Redonda, passando por Resende, no Estado do Rio de Janeiro (Fig. 1).

Os testemunhos PPS-1 e PPS-2 caracterizam-se por colunas de sedimentos depositados em ambientes de várzea, de baixa energia, cuja principal feição macroscópica é o seu caráter laminar, resultado da deposição de sedimentos silto-argilosos durante os ciclos de inundação do rio. A porção superior dos testemunhos (de 0 a 4 cm) é formada por sedimentos orgânicos, de coloração

escura, representando a zona de decomposição de matéria orgânica. Nos níveis inferiores, os sedimentos tornam-se progressivamente inorgânicos e de coloração marrom-amarelada.

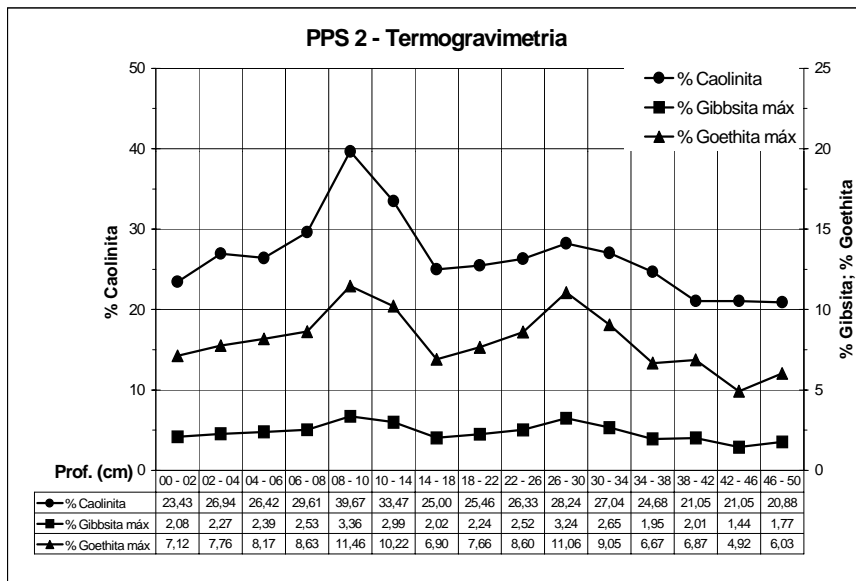


Figura 3 - Distribuição dos teores de caolinita, gibbsita e goethita

Previamente à extração seqüencial no testemunho PPS-1, as amostras foram submetidas à análise de concentrações pseudototais dos metais, através da digestão com água régia (Figs. 4 e 5). A partir das concentrações obtidas por digestão com água régia no PPS-1, observou-se que elas estiveram muito próximas daquelas obtidas pelo somatório das fases da extração seqüencial. 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%. Passou-se então a adotar, para o PPS-2, os valores obtidos pelo somatório das fases da extração seqüencial, como as concentrações pseudototais dos metais.

Como pode-se observar, as maiores concentrações de As, Pb, Zn, Cu e Cr no PPS-1, e de Pb, Cu, Cr e Ni no PPS-2, encontram-se nos primeiros intervalos de profundidade, onde os sedimentos são ricos em matéria orgânica (Figs. 4 e 5). Essa 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.

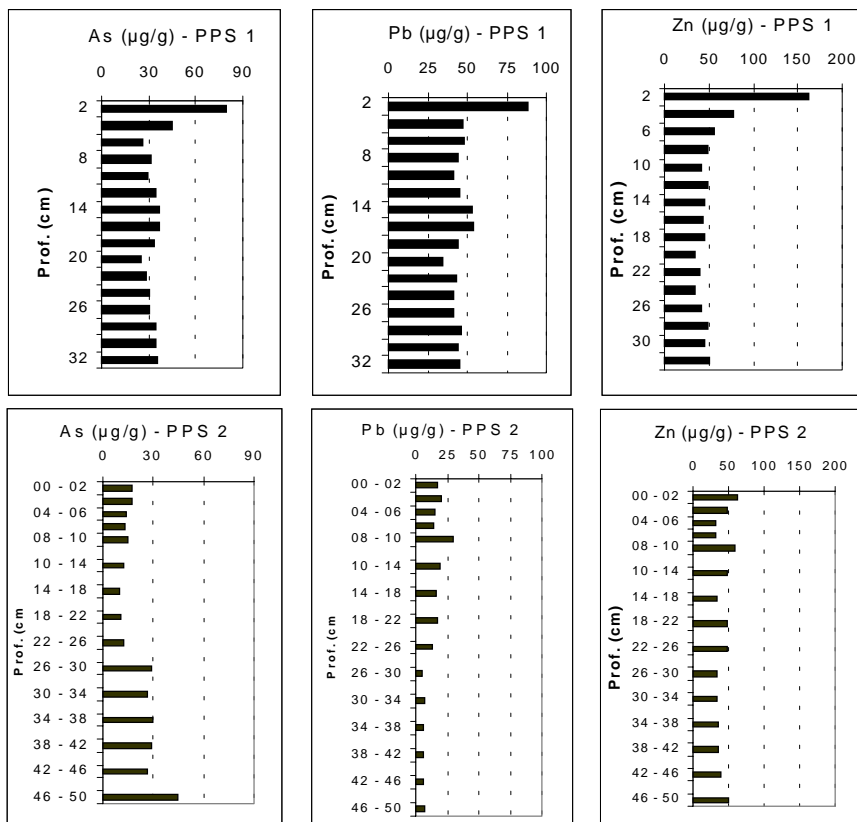


Figura 4 - Distribuição das concentrações de As, Pb e Zn nos testemunhos PPS 1 e PPS 2

No PPS-2, os sedimentos superficiais eram menos enriquecidos em matéria orgânica, indicando uma origem com maior participação detrítica, seja dos sedimentos transportados em suspensão pelo rio Paraíba do Sul, seja de materiais oriundos das margens do rio. Além disso, as concentrações mais baixas de Fe e Mn no PPS-2 (Fig. 6) também indicam uma origem predominantemente detrítica, uma vez que em sedimentos lacustres as concentrações de Fe e Mn tendem a ser mais elevadas, como consequência do ciclo de oxidação-redução provocado pela decomposição de matéria orgânica, conforme demonstrado por Rodrigues-Filho e Müller (1999) em estudo conduzido no lago Silvana, às margens do rio Doce.

Embora os testemunhos PPS-1 e PPS-2 tenham sido coletados numa mesma estação de amostragem, distantes somente cerca de 20 metros um do outro, observa-se que as concentrações de Fe no PPS-1 são cerca de duas vezes superiores às encontradas no PPS-2 (Fig. 6). Tais evidências indicam que no PPS-1 as condições de sedimentação, sob ambiente estagnado e redutor, favorecem a remobilização e acumulação de Fe, assim como dos metais traços que estivessem adsorvidos a óxidos de Fe. Sob tais condições, fica favorecida também a deposição de sedimentos provenientes, predominantemente, do material em suspensão do rio Paraíba do Sul, uma vez que em tais ambientes de baixa energia não são favorecidos a erosão e o aporte de solos oriundos das margens do rio.

No caso do mercúrio no PPS-1, observa-se um incremento acentuado no intervalo de 0 a 2 cm, onde existe uma maior concentração de matéria orgânica e água, como resultado da decomposição, principalmente, de restos vegetais (Fig. 6). Isso favorece uma alta concentração de carbono orgânico dissolvido, cuja atividade está diretamente relacionada à complexação e acumulação de Hg em ambientes aquáticos, conforme indicado por Silva-Forsberg et al. (1999) em estudo realizado no rio Negro, tributário do rio Amazonas.

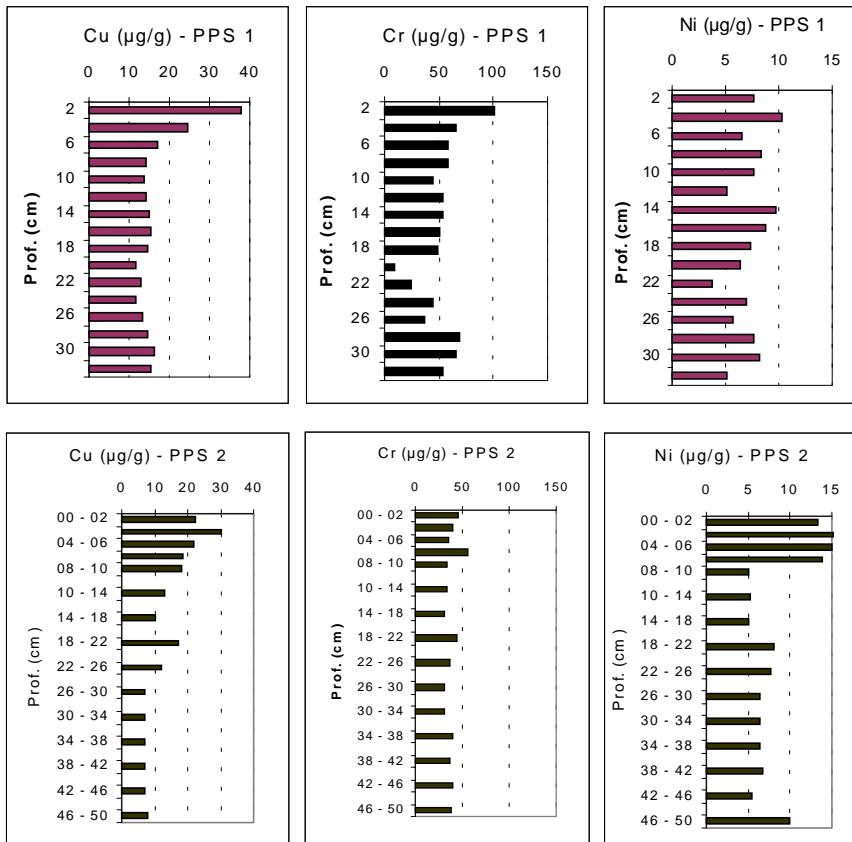


Figura 5 - Distribuição das concentrações de Cu, Cr e Ni nos testemunhos PPS 1 e PPS 2

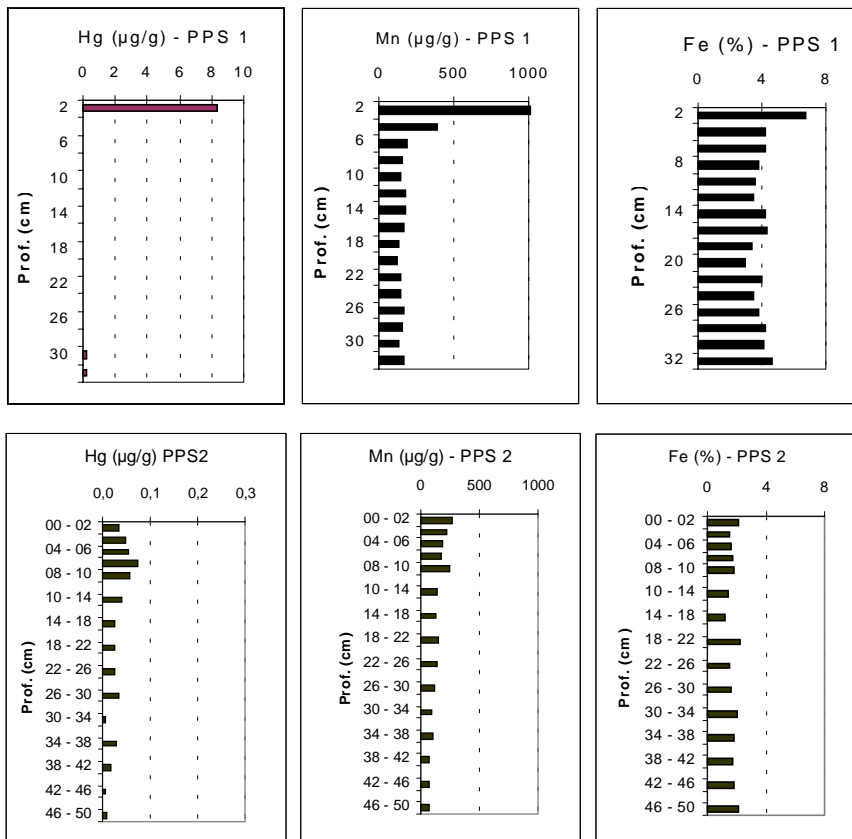


Figura 6 - Distribuição das concentrações de Hg, Mn e Fe nos testemunhos PPS 1 e PPS 2

Stumm e Morgan (1996) enfatizam que a redução do Mn em ambientes aquáticos ocorre sob condições menos redutoras, quando comparada à redução do Fe, enquanto que a re-oxidação do Fe ocorre antes da precipitação do Mn. Essa particularidade do ciclo redox desses metais explica a ocorrência de concentrações de Fe mais baixas no PPS-2, onde as condições de oxi-redução estariam favorecendo somente o ciclo do Mn (Fig. 6). Esse parece ser um indicador de que as condições hidrodinâmicas no PPS-1 propiciam a sedimentação do material em suspensão transportado pelo rio Paraíba do Sul. As concentrações de metais no testemunho PPS-2, por sua vez, parecem estar diluídas por material detrítico

proveniente das margens próximas ao ponto de amostragem, conforme indicado pela menor participação de matéria orgânica e de Fe remobilizado.

Assumindo essa origem diversa para os testemunhos PPS-1 e 2, observa-se que os maiores contrastes de concentrações entre ambos os testemunhos se devem ao As, Pb, Zn e Fe (Figs. 4 e 6). Portanto, 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, nos intervalos abaixo de 10 cm de profundidade, 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 na adsorção desses elementos, não indicando, necessariamente, níveis de poluição mais elevados nos dias de hoje.

4.3 Extração Seqüencial

Com relação à forma química de ocorrência dos metais investigados, indicada através do método de especiação geoquímica definido experimentalmente, ou extração seqüencial, pode-se avaliar o potencial de remobilização dos metais, e, conseqüentemente, sua disponibilidade para interações com a água e organismos aquáticos. Aqueles metais, cuja especiação 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 especiação indica predominância das fases oxidáveis, redutíveis e lixiviáveis, representam um risco crescente ao meio ambiente, pois são sensíveis a pequenas variações dos valores de pH e do potencial de oxi-redução da água.

No PPS-1, observa-se que os metais, cuja distribuição por fases geoquímicas, indica maior mobilidade são: As, Zn e Mn. Particularmente, As e Mn, na porção superior do testemunho (0 a 5 cm), possuem 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 (Fig. 7).

Com relação ao Zn, verifica-se que, também nos intervalos superficiais do testemunho PPS-1, o metal está associado, predominantemente, às fases lixiviável e oxidável. No entanto, o intervalo de profundidade entre 14 e 16 cm é aquele que possui as maiores concentrações de Zn na fase lixiviável. De acordo com a datação radiométrica no PPS-6, e assumindo-se uma mesma taxa de sedimentação para o PPS-1, esse intervalo representaria idades entre 40 e 50 anos (1950 a 1960).

No PPS-2, um comportamento semelhante foi observado para As, Zn e Mn, além de outros metais indicarem também uma associação predominante às fases lixiviável, redutível e oxidável, como Pb e Cu. Essa associação é mais evidente nos primeiros 20 cm de profundidade, onde além de As, Zn, Mn, Pb e Cu apresentarem uma maior disponibilidade nas três primeiras fases geoquímicas, Hg e Cr também apresentam um aumento dessa disponibilidade na fase oxidável (Figs. 8, 9 e 10).

Embora as concentrações pseudototais desses metais 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 20 cm de profundidade até a superfície, corresponde a um período da história que começa aproximadamente em 1930 (Fig. 2). Essa data corresponde ao início do declínio do Ciclo do Café e ao início do processo de industrialização no vale do rio Paraíba do Sul.

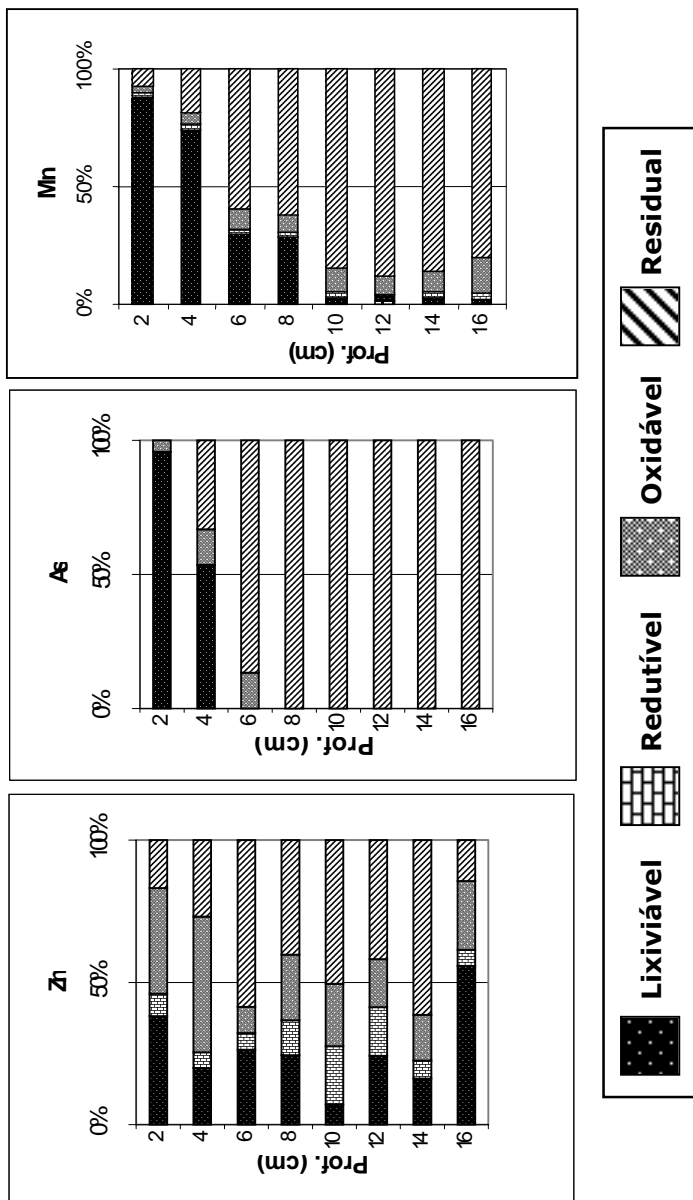


Figura 7 - Distribuição de fases geoquímicas de As, Zn e Mn no testemunho PPS-1

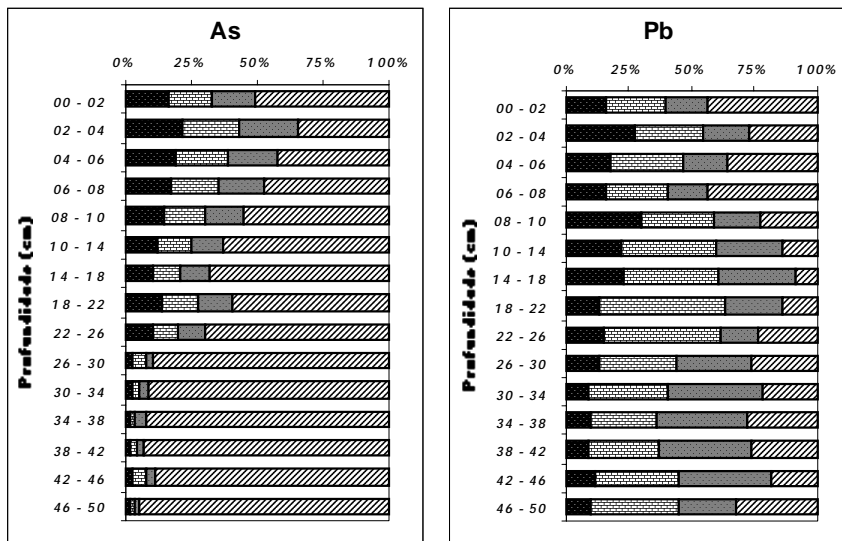


Figura 8 - Distribuição de fases geoquímicas de metais no PPS-2 (Legenda: Idem Figura 7)

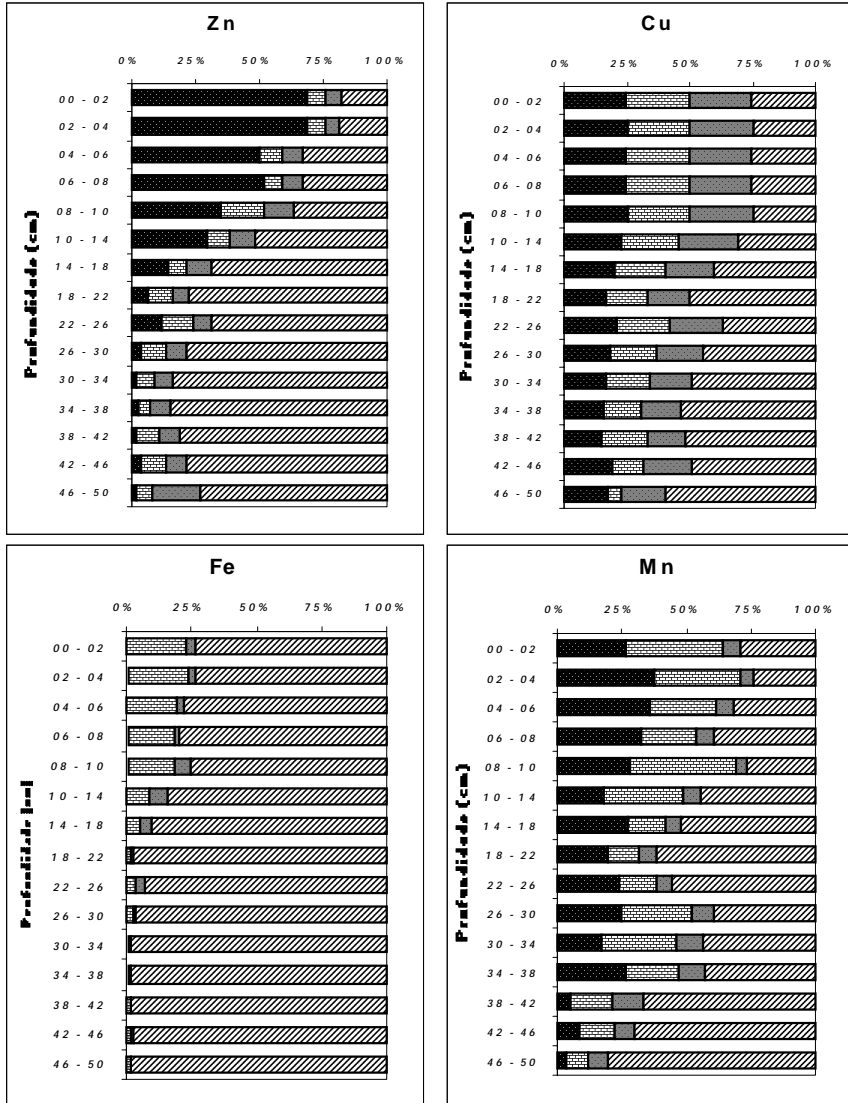


Figura 10 - Distribuição de fases geoquímicas de metais no PPS-2 - (Legenda: Idem Figura 7)

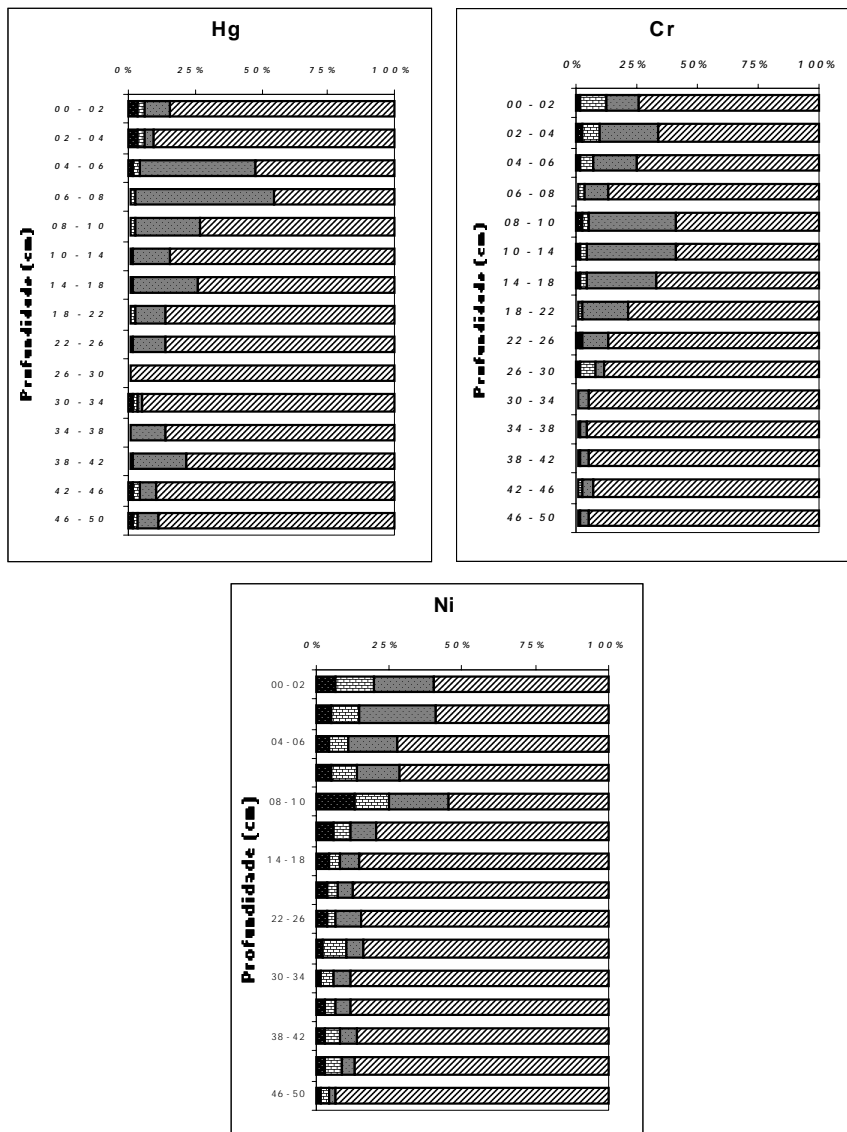


Figura 10 - Distribuição de fases geoquímicas de metais no PPS-2 - (Legenda: Idem Figura 7)

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 sob formas químicas facilmente disponíveis à solubilização e incorporação biológica.

Agradecimentos

Os autores agradecem o financiamento recebido da FAPERJ - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro - para a realização do presente trabalho, assim como as melhorias das instalações do Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGA / SCT) do CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. Os autores agradecem também a contrapartida financeira oferecida pelo CETEM, bem como aos técnicos de laboratório Patrícia Araújo, Aduino José da Silva e Alex de Aguiar Novo.

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.
- 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.
- Müller, G. (1979). Schwermetalle in Sedimenten des Rheins - Veränderungen seit 1971. *Umschau*, 79: 778-783.
- 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.
- Rodrigues-Filho, S.; Andrade-Ramos, J.L. and Oliveira, C.A. (1996). Diagnóstico Ambiental das Áreas Submetidas à Garimpagem de Ouro em Rio Preto - MG. *Série Tecnologia Ambiental*, Vol. 11. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro. 31 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.
- 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. 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.
- Smoak, J.M. and Patchineelam, S.R. (1999). Sediment mixing and accumulation in a mangrove ecosystem: evidence from ^{210}Pb , ^{234}Th and ^7Be . *Mangrove and Salt Marshes* 3: 17-27.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 1022 pp.
- 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.
- Todor, N.D. (1976). "Thermal Analysis of Minerals". Abacus press, 107-216.
- USGS (2001). United States Geological Survey. Personal Communication.
- 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