

Distribuição de mercúrio, cobre, chumbo, zinco e níquel em sedimentos de corrente da bacia do rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro

Ricardo Cesar^{1,2*}
Juan Colonese²
Marianna Silva²
Silvia Egler²
Edison Bidone¹
Zuleica Castilhos²
Helena Polivanov³

¹Universidade Federal Fluminense, UFF. Instituto de Química, Departamento de Geoquímica Ambiental. Outeiro São João Baptista, s/n. Centro, CEP 24020-141, Niterói, RJ.

²Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCT. Serviço de Desenvolvimento Sustentável, Laboratório de Ecotoxicologia Aplicada à Indústria Mineral-Metalúrgica. Av. Pedro Calmon, 900. Cidade Universitária, CEP 21941-908, Rio de Janeiro, RJ

³Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ. Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza (CCMN) – Instituto de Geociências. Departamento de Geologia, Setor de Geologia de Engenharia e Ambiental. Av. Athos da Silveira Ramos, 274 – Cidade Universitária, CEP 21.949-900, Rio de Janeiro – RJ.

*Autor-correspondente: geo_ricardocesar@yahoo.com.br

Resumo

A bacia do Rio Piabanha (RJ) sofre, há décadas, com o despejo indiscriminado de efluentes industriais e domésticos, contaminando seus ecossistemas com metais pesados e rejeitos orgânicos. O presente trabalho trata da avaliação dos níveis de contaminação por metais pesados em sedimentos de corrente ao longo da bacia do Rio Piabanha. Para tanto, a análise granulométrica de pH, de matéria orgânica e de metais (Fe, Al, Cu, Pb, Zn, Hg e Ni) em distintas frações granulométricas (< 0,075mm e 1,7-0,075mm) foi realizada em amostras de sedimentos de fundo. Índices de contaminação foram calculados, para se avaliarem a intensidade e o comportamento dos agentes tóxicos (metais) no ambiente. Os resultados revelaram que a matéria orgânica parece desempenhar papel importante na fixação do Hg e, possivelmente, nos demais metais pesados. Uma área crítica de contaminação de metais foi identificada, nos arredores da cidade de Petrópolis, com redução significativa dos níveis de contaminação para a jusante. Por fim, correlações positivas foram detectadas entre os metais estudados, sugerindo fontes de poluição, provavelmente, associadas ao despejo de rejeitos industriais. **Palavras-chave:** Metais pesados, sedimentos de corrente, rio Piabanha, contaminação.

Abstract

Over the last decades, the Piabanha River basin (RJ) has been suffering with impacts from industrial and domestic wastes, contaminating their ecosystems with metals and organic materials. This work proposes the assessment of heavy metals contamination in bottom sediments along the Piabanha River basin. Contamination indexes were calculated to assess the intensity and behavior of toxic agents (metals) in the environment. The characterization of the pollution levels were based on the determination of the grain size or granulometric fraction, pH, organic matter and total heavy metals contents (Fe, Al, Cu, Pb, Zn, Hg and Ni) in distinct granulometric fractions (< 0.075mm and 1.7-0.075mm). The results revealed that organic matter contents seem to play an important role in the fixation of mercury, and possibly of other heavy metals. A critical area of contamination was identified at the neighborhood of the Petrópolis Municipality. On the other hand, metals contamination levels were substantially reduced in areas located downstream of such municipality. Positive correlations were detected among the analyzed metals, suggesting common sources of pollution, which are probably associated with industrial waste.

Keywords: heavy metals, bottom sediments, Piabanha River, contamination.

1. Introdução

Metais pesados são elementos amplamente conhecidos por sua elevada toxicidade e pela capacidade de provocar sérios danos à saúde humana e ao ecossistema. Fontes antropogênicas de contaminação estão, usualmente, relacionadas à gestão inadequada de rejeitos domésticos, de indústrias químicas, petroquímicas, metalúrgicas, de mineração e aplicação de agroquímicos (Gimeno-García et al., 1996, Castilhos et al., 1998, Paoliello et al., 2002, Zaso et al., 2008) De forma análoga, o intemperismo de rochas contendo fases minerais metálicas (em geral, sulfetadas) e as erupções vulcânicas também representam fontes potenciais de contaminação (Matschullat, 2000; Reimann & Garret, 2005).

A distribuição e o comportamento biogeoquímico de metais em sedimentos fluviais dependem, diretamente, das propriedades físicas, químicas e mineralógicas desse compartimento e de suas inter-relações com o substrato aquoso e a biota. Nesse sentido, variações de textura (fração granulométrica), pH, condutividade elétrica, matéria orgânica, Eh, mineralogia das argilas, capacidade de troca catiônica (CTC) e concentração de oxi-hidróxidos de ferro e alumínio podem afetar, fortemente, a fixação e a disponibilidade de metais no ambiente (Roulet & Lucotte, 1995, Yin et al., 1996, Hylander et al., 2000, Abollino et al., 2007). Fontes difusas de contaminação, associadas à presença de diferentes espécies químicas de metais, podem também influenciar a toxicidade presente no ambiente e, também, sua distribuição (Peakall & Burger, 2003; Peijnenburg & Jager, 2003). O entendimento do comportamento biogeoquímico de metais tóxicos é de suma importância na determinação dos níveis de toxicidade, biodisponibilidade e mobilidade desses elementos no ambiente, bem como para o estabelecimento de indicadores de sustentabilidade ambiental, ações de remediação e suporte à tomada de decisão, no que diz respeito às medidas de saúde pública e de controle da poluição.

A bacia do Rio Piabanha (RJ) pode ser considerada um bom exemplo de sistema fluvial simultaneamente impactado por rejeitos domésticos e industriais (incluindo metais pesados) no Estado do Rio de Janeiro. Tais rejeitos se originam, principalmente, de um crescimento urbano desordenado (Kling, 2005; ZEERJ, 2009). O monitoramento sistemático da concentração e da mobilidade potencial de metais, nesses ecossistemas aquáticos, é, portanto, indispensável ao planejamento urbano, à gestão territorial e à definição de planos de remediação nos limites da bacia hidrográfica, fornecendo subsídios importantes ao estabelecimento de estratégias de saúde pública e de controle da contaminação.

Quanto aos metais pesados investigados, nesse trabalho, deu-se destaque ao mercúrio, que é um metal altamente tóxico e amplamente conhecido pela capacidade de causar sérios danos à saúde humana e ao ambiente (WHO, 1990). No Brasil, a principal fonte de contaminação está associada aos garimpos de ouro, onde o mercúrio, em sua forma elementar,

é, comumente, usado de maneira indiscriminada, durante a extração desse metal nobre. A toxicidade do mercúrio depende de sua forma química, sendo as formas puramente inorgânicas menos tóxicas quando comparadas à espécie metilada (MeHg), que possui ação neurotóxica e caráter teratogênico (WHO, 1990). Alguns autores ainda reportam a existência de fenômenos de bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica aquática, com sérios prejuízos à saúde desses ecossistemas (Ohriel et al., 2008) e à saúde das populações humanas, cujas dietas alimentares estão baseadas na biota aquática exposta (WHO, 1990; Castilhos et al., 1998).

Quanto ao Pb, salienta-se que, no Brasil, estudos recentes, sobre o seu comportamento biogeoquímico e efeitos à saúde humana, foram desenvolvidos na região do Vale do Ribeira (São Paulo) (Paoliello et al., 2002; Moraes et al., 2004). No caso brasileiro, as principais fontes antropogênicas de poluição estão associadas à mineração e ao despejo inadequado de rejeitos industriais e metalúrgicos, incluindo a galvanoplastia. O chumbo é um metal neurotóxico, não-essencial, e capaz de causar sérios efeitos adversos à ictiofauna, aves, mamíferos e microorganismos (Landmeyer et al., 1993). Em humanos, o chumbo pode causar distúrbios no sistema cardiovascular, inibir a formação de óxido nítrico (NO) e alterar o funcionamento de importantes mecanismos fisiológicos (Barbosa et al., 2006).

No que se refere ao níquel, destaca-se que se trata de um metal não-essencial, neurotóxico e capaz de provocar reações alérgicas e sérios danos ao sistema respiratório (bronquites crônicas, crises asmáticas, inflamações das cavidades nasais e câncer) (ATSDR, 2007). De fato, a via de exposição respiratória ao níquel parece extremamente importante, sendo, usualmente, reportada no desenvolvimento de patologias ocupacionais (ATSDR, 2007). Importantes fontes de poluição estão associadas à mineração e às atividades industriais envolvendo o processamento do metal.

O zinco e o cobre são considerados micronutrientes essenciais e desempenham papel importante no metabolismo de diversos organismos. No entanto, em elevadas concentrações, podem causar sérios efeitos adversos à saúde humana e ao meio biótico, sobretudo aos vegetais e à macrofauna do solo (Peakall & Burger, 2003; Lukkari et al., 2005). As principais fontes de contaminação, por esses dois metais pesados, estão relacionadas aos rejeitos de indústrias químicas e metalúrgicas, bem como à aplicação de pesticidas, herbicidas e fertilizantes, os quais, comumente, contêm elevadas concentrações de sais de zinco e arsenatos de cobre (Gimeno-García et al., 1996; Sharma et al., 2007).

O presente trabalho trata da avaliação da distribuição das concentrações de Fe, Al, Cu, Pb, Zn, Hg e Ni em sedimentos de corrente da bacia do Rio Piabanha (RJ), tendo em vista os potenciais efeitos adversos que tais elementos podem causar ao ecossistema e à saúde humana.

2. Materiais e métodos

2.1 Área de estudo

A bacia do Rio Piabanha está localizada na região serrana do Estado do

Rio de Janeiro. A bacia possui uma área de drenagem de 2.065 km², abrangendo

do cinco municípios fluminenses (Areal, Petrópolis, Três Rios, Teresópolis e

São José do Vale do Rio Preto), onde vivem cerca de 400 mil pessoas (Figura 1). É uma das bacias contribuintes do rio Paraíba do Sul e conta com expressivos remanescentes de Mata Atlântica.

A bacia do Rio Piabanha vem sofrendo com o recebimento de efluentes domésticos sem tratamento adequado, além dos impactos oriundos de atividades industriais, agropecuárias e atividades relacionadas a serviços e ao comércio. De fato, Petrópolis é muito conhecida pela sua importância

2.2 Amostragem e preparação dos materiais

A campanha de coleta foi realizada em novembro de 2009 (ao fim do período de seca). A amostragem contemplou 13 pontos, distribuídos ao longo da bacia (incluindo o rio principal e alguns de seus tributários) (Figura 1). A coleta dos materiais abrangeu os primeiros 20 cm do sedimento superficial de fundo (preferencialmente na parte central do canal), sendo realizada com o auxílio de amostrador de aço inoxidável do tipo Eckmann. A seleção dos pontos de coleta procurou abranger áreas localizadas no interior e a jusante do perímetro urbano de Petrópolis (Figura 1). Também buscou contemplar fontes antrópicas potencialmente poluidoras, tais como o despejo de esgoto doméstico em áreas urbanizadas.

histórica e turística e o crescimento urbano desordenado parece incrementar o lançamento de rejeitos domésticos para as drenagens. Outros aspectos determinantes da deterioração das águas dessa bacia são a degradação desordenada da faixa marginal (causando enchentes e processos erosivos acentuados), despejos industriais (produtos alimentícios, e dejetos variados de indústrias têxteis, de movelaria, de galvanoplastia, de equipamentos de uso industrial e de confecções), desmatamento e queimadas (Kling, 2005).

Em laboratório, as amostras foram secas à temperatura ambiente e, posteriormente, foram peneiradas a 10 malhas (1,7 mm), para remoção de detritos e outras partículas maiores. Em seguida, procedeu-se o fracionamento granulométrico a seco das amostras, utilizando uma peneira de nylon de 200 malhas (0,075 mm). Dessa forma, foram geradas três frações granulométricas, além da amostra in natura: in natura (< 1,7mm); 1,7 - 0,075mm (fração arenosa); < 0,075 mm (fração silto-argilosa). Após o peneiramento, pesou-se a massa de material obtida, para cada fração granulométrica, visando-se a obter a caracterização granulométrica e o cálculo de índices de contaminação por metais.

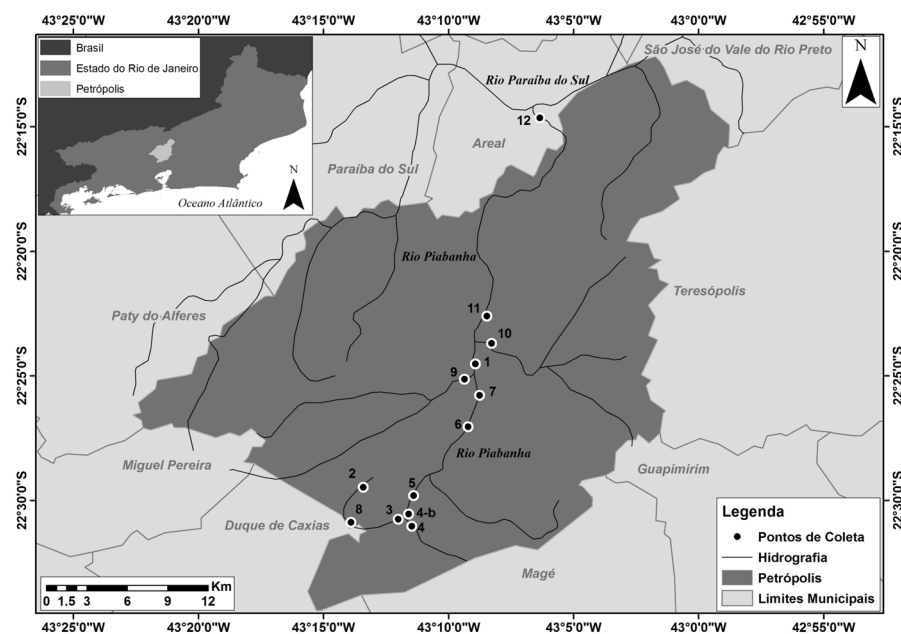


Figura 1 - Distribuição espacial dos pontos de amostragem de sedimentos de corrente ao longo da bacia do Rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro.

2.3 Determinação do pH, carbono orgânico total e matéria orgânica

As análises do pH foram realizadas nas amostras in natura (< 1,7 mm), conforme indicado pela EMBRAPA (1997), com o intuito de determinar a acidez ou a alcalinidade dos sedimentos. Os dados foram determinados por meio de eletrodo combinado imerso em uma suspensão solo:líquido, na proporção 1:2,5 (água), conforme EMBRAPA (1997), e com o emprego de medidor da marca DIGIMED, modelo DMPH-PV.

Por razões de inviabilidade analítica, a determinação do teor de carbono orgânico total (COT) foi realizada somente com as amostras in natura (< 1,7 mm). O procedimento analítico envolveu a pesagem de 0,25g de amostra, em barquinha de porcelana, seguida de lixiviação com HCl 50% por 15 horas (visando à eliminação do carbono não orgânico). Após a remoção da solução ácida, o resíduo obtido foi, então, lava-

do com água destilada e deixado sob banho de luz (para secagem) por 15 horas. Por fim, o referido resíduo foi queimado em forno a 1.500°C, com o uso do equipamento Leco SNS-2000, para determinação do teor de COT. A quantificação da matéria orgânica (MO) foi realizada através da multiplicação entre o valor de COT e o fator de 1,724 (EMBRAPA, 1997).

2.4 Determinação de metais

A quantificação em amostras in natura (< 1,7 mm) de Fe, Al, Pb, Cu, Zn e Ni foi somente realizada na fração silto-argilosa dos sedimentos (<0,075 mm), por ser mais representativa das interações sólido-líquido e, também, por ser, reconhecidamente, a que retém as maiores concentrações de metais, isto por concentrar os argilominerais e representar o material em suspensão, o qual permanece mais tempo no sistema fluvial (Mantei & Sappington, 1994). O procedimento adotado envolveu a pesagem de 1 grama de amostra em béquer de platina, e posterior solubilização com 40 mL de uma solução multiácida composta de ácido fluorídrico (HF), ácido clorídrico (HCl) e ácido perclórico (HClO₄) (2:1:1). A solução obtida foi, então, aquecida até secura, em chapa a

120°C, sendo retomada com ácido nítrico 5% (HNO₃), para medição por espectrometria de absorção atômica (marca Varian, modelo Spectra 55b), no Laboratório de Química Analítica da Coordenação de Análises Mineraias do CETEM. Amostras certificadas (NIST 2709 San Joaquin Soil) foram analisadas juntamente com as amostras reais, de modo a se garantir a qualidade dos resultados analíticos. Todas as análises foram efetuadas em, no mínimo, duplicata.

A determinação da concentração de mercúrio total (HgT) foi realizada em amostras in natura (<1,7 mm), fração arenosa (1,7 – 0,075 mm) e fração silto-argilosa (<0,075 mm). O procedimento analítico consistiu na pesagem de 0,5 gramas de amostra, em barqui-

nha de porcelana, a qual é introduzida no acessório de pirólise do equipamento LUMEX (R A 915 +), do Laboratório de Espectração de Mercúrio Ambiental (LEMA) do CETEM, que consiste em uma absorção atômica acoplada à técnica de termodesorção. Dessa forma, o princípio analítico da determinação envolve a destruição térmica da amostra, sendo o teor de mercúrio quantificado no vapor gerado. Para garantir a qualidade dos resultados, todas as amostras foram analisadas em duplicata, para se avaliar a precisão analítica. Foi, também, analisada, conjuntamente, a amostra certificada (NIST 2709 San Joaquin Soil), com o objetivo de se avaliar a exatidão do método/técnica analítica.

2.5 Avaliação da contaminação

O grau de contaminação dos sedimentos fluviais foi avaliado através: (i) da comparação com os valores orienta-

dores estipulados pela Resolução 344 do CONAMA (2004); (ii) do cálculo do Índice Geoquímico de Distribuição

Granulométrica (IGDG) e (iii) do cálculo dos índices de geoacumulação (IGEO - Müller, 1979).

2.5.1 Comparação com valores orientadores do CONAMA (2004)

Uma vez que o CONAMA (2004) trata de concentrações em amostras in natura (< 1,7mm), somente as concentrações obtidas para HgT foram comparadas a esses valores orientadores, haja vista que os demais metais foram somente quantificados na fração silto-argilosa (< 0,075mm).

A Resolução CONAMA 344 (CONAMA, 2004) corresponde ao único documento legal brasileiro referente à qualidade ambiental de sedimentos aquáticos, cujos critérios de

formulação foram baseados na legislação canadense. O referido documento trata da disposição de sedimentos que sofrerão processo de dragagem, bem como estabelece as concentrações de contaminantes a partir das quais se prevê baixa (Nível 1) ou alta (Nível 2) probabilidade de efeitos adversos à biota. No caso do Hg, os níveis 1 e 2 correspondem às concentrações de 0,170 e 0,486 mg.kg⁻¹, respectivamente.

2.5.2 Índice Geoquímico de Distribuição Granulométrica (IGDG)

A avaliação da fixação preferencial de metais entre as frações granulométricas estudadas foi somente realizada para o Hg, pois este foi o único entre os metais analisados, que foi determinado em mais de uma fração granulométrica. Para tanto, calculou-se o Índice Geoquímico de Distribuição Granulométrica (IGDG). O IGDG, descrito em Santos et al. (2002), expressa o percentual da concentração total do elemento fixado à fração fina do solo ou sedimento (Equação 1). Valores de IDGQ maiores do que 60% indicam que o elemento está, preferencialmente, fixado na fração fina. Valores entre 40 e 60% apontam para a ausência de fixação preferencial. Valores de IGDG abaixo de 40% indicam que o elemento está, preferencialmente, concentrado na fração grossa (Santos et al., 2002).

Mister se faz ressaltar que Santos et al. (2002) empre-

garam o teor do metal determinado na fração <0,063 mm (fração argilosa), para o cálculo do IGDG, onde, majoritariamente, se concentram os argilominerais e a matéria orgânica. Portanto é importante deixar claro que, ao se trabalhar com a fração do silto-argilosa do sedimento, as assembléias minerais e os compostos orgânicos, presentes na fração argilosa, são os que, de fato, acabam por desempenhar papel vital nos mecanismos de adsorção e/ou complexação de metais.

$$IGDG = C(\text{fino}) \times 100 / C(\text{fino}) + C(\text{grossa}) \quad \text{Eq. (I)}$$

Onde:

C(fino) = concentração do elemento na fração fina (< 0,075 mm);

C(grosseira) = concentração do elemento na fração grossa (1,7 – 0,075 mm).

2.5.2 Índice de Geoacumulação (IGEO)

A avaliação quantitativa do grau de poluição por metais pesados nos sedimentos fluviais foi realizada através do cálculo do Índice de Geoacumulação (IGEO) (Müller, 1979), com base em teores de background obtidos em folhelhos (Tabela 1 e Equação 2). Essa metodologia de avaliação vem sendo, tradicionalmente, utilizada por diversos outros autores (Rodrigues-Filho, 1995; Rodrigues-Filho & Maddock, 1997; Mizusaki et al., 2004; Martin, 2004; Cesar et al., 2011) e, dessa forma, os dados gerados constituem um bom parâmetro de comparação.

A utilização dos valores de background obtidos em folhelhos decorre da abundância dessas rochas na Terra, da sua textura argilosa e do elevado teor de matéria orgânica – atributos que favorecem a fixação de metais. O IGEO pode ser agrupado em sete classes (de 0 a 6), as quais descrevem o incremento do metal, em relação ao background, e os respectivos graus de poluição (Tabela 2).

Para esse trabalho, foi utilizado o teor do metal na fração silto-argilosa (<0,075 mm), para o cálculo do IGEO (Equação II). Rodrigues-Filho (1995) aponta que, na ausência de dados disponíveis para a fração argilosa (<0,063 mm), a fração silto-argilosa (<0,075 mm) também pode ser empregada no cálculo do IGEO. Contudo é importante salientar que caso o IGEO fosse calculado com dados de concentração quantificados na fração argilosa, os valores obtidos poderiam ser ainda maiores, devido à maior capacidade de essa fração granulométrica sequestrar íons metálicos.

$$\text{IGEO} = \log_2 \text{Me} / 1,5 \times \text{Meback} \quad \text{Eq. (II)}$$

Onde:

Me: Teor do metal na fração fina (< 0,075mm) do sedimento;
Meback: Background geoquímico do folhelho médio (Tabela 1).

Nível de base (background)	Hg (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)
Folhelho médio (folhelho-padrão)	0,04	39	23	120	68
Média mundial em sedimentos	0,073	33	19	95	52

Fonte: Adaptado de Turekian e Wedepohl (1961) e Jonasson e Boyle (1979).

Tabela 1 - Nível de base natural (background) para mercúrio, zinco, cobre, chumbo e níquel, no folhelho-padrão, e média mundial em sedimentos fluviais.

Tabela 2 - Índice de Geoacumulação (IGEO) de metais pesados nos sedimentos do rio Reno (Alemanha).

Intensidade da Poluição	Acumulação no Sedimento (Valor do IGEO)	Classe IGEO
Muito fortemente poluído	> 5	6
Forte a muito fortemente poluído	> 4 - 5	5
Fortemente poluído	> 3 - 4	4
Moderado a fortemente poluído	> 2 - 3	3
Moderadamente poluído	> 1 - 2	2
Pouco a moderadamente poluído	> 0 - 1	1
Praticamente não poluído	< 0	0

Fonte: Müller (1979).

2.6 Análise estatística

Relações de dependência entre parâmetros físicos e químicos determinados em sedimentos foram avaliadas através de análise de regressão múltipla. A significância de correlações entre os elementos estudados foi avaliada através do co-

eficiente de correlação de Pearson (para significância de $p < 0,05$). As análises foram executadas com o emprego do software Statistica® para Windows®.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização física e química dos sedimentos

A determinação granulométrica dos sedimentos estudados mostrou ampla predominância da fração arenosa (1,7 – 0,075 mm), variando de 99,97 a 99,95 %, em todos os pontos amostrados (Tabela 3). A textura grossa desses

materiais possivelmente esteja ligada à elevada energia das drenagens amostradas e à consequente competência de

transporte de grãos de diâmetros maiores.

A determinação do pH revelou valores entre 4,9 a 8,2 unidades (Tabela 3). Esses valores englobam a faixa de neutralidade e, dessa forma, representam um baixo potencial de contribuição desse parâmetro na mobilização de metais pesados. Um estudo conduzido por Yin et al. (1996), com materiais na faixa de pH entre 5,0 e 8,0 unidades (justamente onde se enquadram os valores obtidos nesse trabalho), revelou o incremento do processo de adsorção de íons mercuriosos (e subsequente diminuição do potencial de disseminação da contaminação) proporcional ao aumento do pH.

A quantificação da matéria orgânica indicou concentrações variando de 0,25 a 3% (Tabela 3). Esses baixos valores, provavelmente, decorrem da energia fluvial, com o transporte em suspensão da matéria orgânica, bem como da textura grosseira desses sedimentos, visto que a matéria orgânica não forma complexos com partículas grossas predominante, nos sedimentos estudados. De fato, uma relação positiva de dependência ($p < 0,05$; $MO = 20,1842 + 10,4767 \text{ FINOS}$) foi

detectada entre a concentração de matéria orgânica (determinada em amostra in natura) e o percentual de finos nos sedimentos estudados (Figura 2), sugerindo que a presença de grãos de menor diâmetro exerce papel importante na fixação da matéria orgânica. Nesse sentido, é importante assinalar que a matéria orgânica também possui forte tendência para formação de complexos com formas iônicas de metais, reduzindo a mobilidade e a biodisponibilidade desses elementos no ecossistema (Yin et al., 1996; Peijnenburg & Jager, 2003; Rodrigues et al., 2010).

A determinação das concentrações totais de ferro e alumínio, na fração silto-argilosa ($< 0,075 \text{ mm}$) dos sedimentos (Tabela 3), aponta para uma correlação positiva e significativa entre os referidos elementos ($r > 0,5$; $p < 0,01$). Essa constatação sugere, como esperado, a existência de um ciclo geoquímico comum para esses metais, ciclo associado a ambientes tropicais submetidos a intenso intemperismo químico. Há, nesse processo, subsequente geração de oxi-hidróxidos de ferro e fases aluminossilicatadas.

Amostras	Distribuição granulométrica (%)		<i>in natura</i> ($< 1,7 \text{ mm}$)		Fração silto-argilosa ($< 0,075 \text{ mm}$)	
	$< 0,075 \text{ mm}$	1,7-0,075 mm	pH	MO (%)	Fe (%)	Al (%)
Ponto 2	0,40	99,60	7,3	0,29	5,6	14,4
Ponto 8	1,13	98,87	5,9	0,75	4,9	11,9
Ponto 3	0,15	99,85	5,2	0,75	na	na
Ponto 4	2,57	97,43	6,6	0,79	3,7	9,5
Ponto 4b	1,66	98,34	6,9	1,2	4,0	12,7
Ponto 5	0,18	99,82	6,3	0,49	3,5	11,0
Ponto 6	0,62	99,38	7,1	0,33	3,6	10,9
Ponto 7	0,16	99,84	4,9	0,37	na	na
Ponto 9	1,45	98,55	6,0	na	4,5	10,9
Ponto 1	6,03	93,97	6,0	3,00	3,6	13,2
Ponto 10	3,21	96,79	6,5	0,73	4,1	10,0
Ponto 11	0,45	99,55	5,8	0,25	4,5	10,5
Ponto 12	3,52	96,48	8,2	0,7	na	DI
Média	$1,66 \pm 1,75$	$98,34 \pm 1,75$	$6,36 \pm 0,89$	$0,80 \pm 0,74$	$4,2 \pm 0,68$	$11,5 \pm 1,53$
Mínimo	0,15	93,97	4,9	0,25	3,5	9,5
Máximo	6,03	99,85	8,2	3,00	5,6	14,4

Nota: na = não analisado (massa insuficiente para análise); sequência de amostras de montante para jusante, na área estudada.

Tabela 3 - Distribuição granulométrica, pH e concentrações de matéria orgânica (MO), amostras in natura ($< 1,7 \text{ mm}$), além da concentração total de Fe e Al total na fração silto-argilosa ($< 0,075 \text{ mm}$) de sedimentos de corrente da bacia do Rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro.

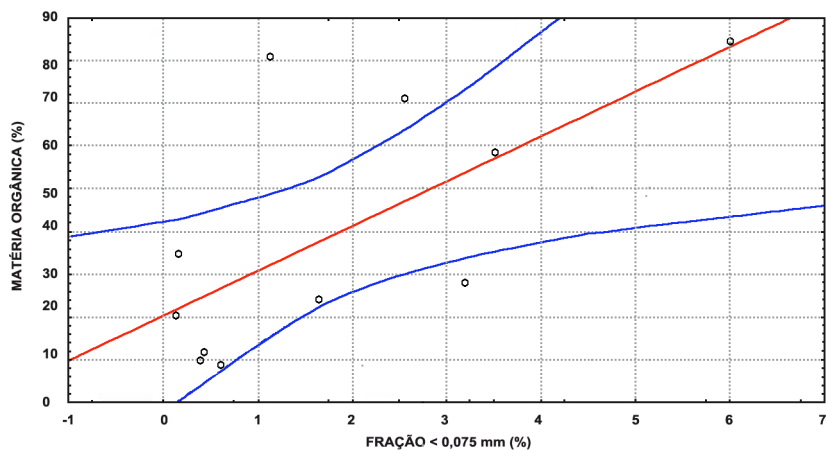


Figura 2 - Relação positiva de dependência entre as concentrações de matéria orgânica e o percentual de finos (< 0,075 mm) quantificados em sedimentos de corrente da bacia do Rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro. Nota: As amostras 7 e 9 não foram consideradas devido à ausência de dados de teores de matéria orgânica (ponto 7) ou da distribuição granulométrica (ponto 9). As linhas tracejadas correspondem ao intervalo de 95% de confiança.

3.2 Avaliação da contaminação

A comparação das concentrações de Hg (obtidas em amostras in natura) com os valores estipulados pelo CONAMA (2004) (Tabela 4) mostrou que todas as amostras estavam abaixo do nível 1 (0,170 mg.kg⁻¹), limite a partir do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota. De fato, as concentrações obtidas podem ser consideradas baixas, visto que a maior parte das amostras se enquadra abaixo

do teor de Hg, no folhelho médio (0,040 mg.kg⁻¹) (Tabela 1 e 4), e abaixo da concentração média mundial, em sedimentos fluviais (73 mg.kg⁻¹) (Tabela 1). Por outro lado, é importante ressaltar que a textura arenosa desses sedimentos tende a diluir/atenuar as concentrações totais de Hg (Tabela 1 e 4) e de outros contaminantes, dado que a maior parte do Hg tende a se fixar na fração fina do material.

Amostras	Hg total (mg.kg ⁻¹) em distintas frações granulométricas			IGDG (%)
	<i>In natura</i> (<1,7 mm)	< 0,075 mm	1,7 – 0,075 mm	
Ponto 2	0,010	0,212	0,009	95,9
Ponto 8	0,081	0,264	0,078	77,3
Ponto 3	0,020	0,238	0,020	92,4
Ponto 4	0,071	0,246	0,064	79,2
Ponto 4b	0,024	0,179	0,021	89,5
Ponto 5	0,035	0,348	0,034	91,1
Ponto 6	0,009	0,156	0,008	95,1
Ponto 7	0,089	0,484	0,088	84,7
Ponto 9	na	0,097	na	na
Ponto 1	0,085	0,240	0,069	77,6
Ponto 10	0,028	0,089	0,025	78,0
Ponto 11	0,012	0,121	0,011	91,7
Ponto 12	0,058	0,203	0,051	80,0
Média	0,044 ± 0,031	0,221 ± 0,107	0,040 ± 0,029	86,04 ± 7,30
Máximo	0,089	0,484	0,088	95,9
Mínimo	0,009	0,089	0,008	77,3

Nota: na = não analisado (massa insuficiente para análise); sequência de amostras de montante para jusante, na área estudada.

Tabela 4 - Concentrações totais de mercúrio em amostras em distintas frações granulométricas e valores de Índice Geoquímico de Distribuição Granulométrica (IGDG) obtidos em sedimentos de fundo de drenagem da bacia do rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro.

3.2.1 Fixação de mercúrio em distintas frações granulométricas

A avaliação da retenção de mercúrio por fração granulométrica revelou forte afinidade do metal pela fração fina do sedimento (< 0,075 mm), com IGDG médio de $86,04 \pm 7,30\%$. De fato, embora a fração grossa (1,7 – 0,075 mm) represente, em média, cerca de $98,34 \pm 1,76\%$ da distribuição granulométrica dos sedimentos, ela foi capaz de fixar apenas $13,9 \pm 7,3\%$ do mercúrio total (Tabela 3). Essa afinidade do mercúrio, assim como acontece com os demais metais, com a fração silto-argilosa é bem conhecida na literatura (Lacerda & Solomons, 1992; Yallouz et al., 2008; Cesar et al., 2011). Além do efeito tamanho do grão, ou seja, da maior superfície específica, que facilita as interações dos metais com o particulado, ressalta-se que às frações finas associa-se à matéria orgânica (Yin et al., 2006; Windmüller et al., 2007; Cesar et al., 2011), conforme indica a constatação de uma relação positiva entre os teores de matéria orgânica e a porcentagem de finos, em amostras in natura (< 1,7 mm) (Figura 2).

A fixação preferencial do mercúrio à fração silto-argi-

losa sugere que o metal está, predominantemente, presente em sua forma iônica, disponível para ser complexado pela matéria orgânica e pelos processos de metilação. Um estudo da fixação mercurial, em distintas frações granulométricas de sedimentos grossos, oriundos de área de garimpo de ouro, encontrou valores de IGDG ao redor de 35% (Cesar et al., 2011), valor cerca de três vezes menor do que aqueles obtidos nesse trabalho. Nesse sentido, é importante salientar que o mercúrio, em sua forma metálica (comumente utilizado em áreas de mineração artesanal), possui sua eletrosfera totalmente preenchida e, dessa forma, não se liga a nenhum suporte geoquímico (i.e., argilominerais, matéria orgânica, oxi-hidróxidos de ferro, etc.) para adquirir estabilidade eletrônica. Como consequência, a fixação do mercúrio pelas frações finas tende a ser menor, quando o metal está presente em sua forma elementar, e maior, quando este se encontra com déficit eletrônico (forma iônica).

3.2.2 Distribuição concentrações de metais

Em termos de concentração absoluta, a determinação dos teores de metais pesados na fração silto-argilosa dos sedimentos (< 0,075 mm), revelou a seguinte ordem de magnitude: Zn > Pb > Cu > Ni > Hg (Tabela 5). Em termos de toxicologia, as concentrações de Pb e Hg merecem maior atenção, devido à elevada toxicidade desses metais e pela ocorrência, em concentrações significativas, em quase todos os pontos de coleta.

Os resultados referentes ao IGEO revelaram o valor máximo na classe 4 e predominando entre 2-3 (fortemente poluído) para o Hg; 2-3 predominando para o Pb; até valores de não poluído a moderadamente poluído para Zn, Ni e Cu.

(Tabela 5). De fato, o Hg foi o metal que apresentou os maiores valores de IGEO, entre todos os metais estudados, seguido pelo Pb. O ponto 5, sob influência da área urbana de Petrópolis, apresentou os valores mais críticos de IGEO (Tabela 5).

Os resultados das concentrações totais de metais na fração silto-argilosa (< 0,075 mm) apontam para a identificação de dois segmentos bastante distintos dentro da bacia hidrográfica estudada: (i) a área influenciada pelo perímetro urbano de Petrópolis: fortemente impactada por efluentes industriais e domésticos e que apresentou as maiores concentrações de metais e valores de IGEO relativamente elevados; (ii) e a

Amostras	Hg		Cu		Pb		Zn		Ni	
	mg.kg ⁻¹	IGEO	mg.kg ⁻¹	IGEO	mg.kg ⁻¹	IGEO	mg.kg ⁻¹	IGEO	mg.kg ⁻¹	IGEO
Ponto 2*	0,212	2	178,0	1	135,0	3	357,0	2	39,7	0
Ponto 8*	0,264	3	70,8	1	71,7	2	309,0	1	< 0,4	0
Ponto 3*	0,238	3	na	na	na	na	na	na	na	na
Ponto 4*	0,246	3	78,7	1	90,6	2	258,0	1	20,5	0
Ponto 4b*	0,179	2	92,2	1	95,6	2	303,0	1	62,1	0
Ponto 5*	0,348	3	147,0	1	116,0	2	459,0	2	62,2	0
Ponto 6	0,156	2	37,0	0	< 1,4	na	193,0	1	< 0,4	0
Ponto 7	0,484	4	na	na	na	na	na	na	na	na
Ponto 9	0,097	1	< 5,4	0	< 1,4	na	131,0	0	< 0,4	0
Ponto 1	0,240	3	59,3	1	69,7	2	246,0	1	< 0,4	0
Ponto 10	0,089	1	< 5,4	0	< 1,4	na	93,5	0	< 0,4	0
Ponto 11	0,121	2	23,3	0	62,8	1	182,0	1	< 0,4	0
Ponto 12	0,203	2	na	na	na	na	na	na	na	na
Média	0,221 ± 0,107	-	85,79 ± 52,85	-	91,63 ±26,46	-	253,15 ± 109,62	-	46,12 ± 20,10	-
Máximo	0,484	-	178	-	135,0	-	93,5	-	62,2	-
Mínimo	0,089	-	23,3	-	62,8	-	459	-	20,5	-

* = pontos sob influência direta do perímetro urbano de Petrópolis.
na = não analisado (massa insuficiente para análise).

Tabela 5 - Concentrações de Hg, Cu, Pb, Zn e Ni e classes de índices de geoacumulação (IGEO) na fração silto-argilosa (< 0,075 mm) de sedimentos de fundo de drenagem amostrados na bacia do Rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro.

área a jusante do município de Petrópolis, menos impactada, com valores de IGEO menores e amostras com algumas concentrações abaixo do limite de detecção do método analítico (Tabela 5). Essas observações sugerem que, embora a bacia esteja fortemente impactada nos arredores de Petrópolis, o Rio Piabanha apresenta boa capacidade de atenuação/diluição dos contaminantes, ao se afastar das principais fontes de poluição.

As concentrações totais de Hg, Cu, Pb e Zn, na fração silto-argilosa dos sedimentos, revelaram a existência de correlações positivas e significativas entre esses metais ($r > 0,7$; $p < 0,01$) (Tabela 5). Embora essas correlações não necessariamente apontem para uma relação de causa-efeito, elas sugerem uma possível fonte comum para esses elementos, apesar

de uma origem de fontes diversas não poder ser descartada. Uma forte possibilidade são os despejos industriais. Hg e Pb são melhores indicadores para os despejos industriais do que para os despejos domésticos.

Na fração silto-argilosa dos sedimentos, nenhuma correlação positiva e significativa ($r < 0,5$; $p > 0,05$) foi encontrada entre: (i) Al (indicador de argilominerais), Hg, Cu, Pb e Zn; (ii) Fe (indicador de oxi-hidróxidos de ferro), Hg, Cu, Pb e Zn. Uma hipótese provável é que a matéria orgânica seja o principal retentor geoquímico dos metais, inclusive complexando-os (conforme apontam os dados obtidos para o Hg), reduzindo, assim, a influência de argilominerais e de oxi-hidróxidos de ferro no seqüestro geoquímico de metais.

4. Conclusões

A determinação dos teores de metais sugere a existência de uma afinidade dos metais pesados com a fração silto-argilosa, possivelmente devido ao aumento da superfície de contato e do incremento de matéria orgânica (bom carreador geoquímico de metais), nessa fração granulométrica. Os metais estudados parecem possuir uma fonte comum de poluição, associada ao despejo de rejeitos industriais, como revela a correlação forte observada entre eles e a afinidade preferencial dos referidos metais com as fontes industriais mais do que com as fontes domésticas. A área sob influência do perímetro urbano de Petrópolis se mostrou como a mais crítica

de contaminação, apresentando valores relativamente altos de IGEO de metais, na fração fina dos sedimentos (com máximos na classe 3, 1, 2 e 1, para Hg, Cu, Pb e Zn, respectivamente), porém com diminuição substancial das concentrações desses metais para a jusante desse perímetro.

Em trabalhos futuros, além da caracterização mineralógica e da quantificação da matéria orgânica, na fração silto-argilosa, testes ecotoxicológicos serão realizados nessa fração fina dos sedimentos, de forma a integrar dados geoquímicos e ecotoxicológicos, visando, com essa ação, a obter uma modelagem dos riscos associados à biota aquática

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq, pelas bolsas de estudo concedidas a Ricardo Cesar (DTI e Doutorado), Juan Colonese (IC) e Marianna Silva (IC). Os autores também agradecem

ao Geógrafo Ricardo Sierpe Vidal, pelo auxílio na elaboração do mapa com os pontos de amostragem.

6. Referências bibliográficas

- ABOLLINO, O., GIACOMINO, A., MALANDRINO, M., MENTASI, E. The efficiency of vermiculite as natural sorbent for heavy metals: application to a contaminated soil. *Water Air Soil and Pollution*, v. 181, p. 149-160, 2007.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2007. Toxicological profile for nickel. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>. Acessado em 24 mar 2011.
- BARBOSA, F., SERTORIO, J. T. C., GERLACH, R. F., TNUS-SANTOS, J. E. Clinical evidence for lead-induced inhibition of nitric oxide formation. *Archives of Toxicology*, v. 80, p. 811-816, 2006.
- CASTILHOS, Z. C., BIDONE, E. D., LACERDA, L. D. Increase of the background human exposure to mercury through fish consumption due to gold mining at the Tapajós River region, Pará State, Amazon. *Bull Environmental Contamination and Toxicology*, v. 61, p. 202-209, 1998.
- CESAR, R. G., EGLER, S. G., POLIVANOV, H., CASTILHOS, Z. C., RODRIGUES, A. P. C. Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, v. 64, p. 211-222, 2011.
- Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). 2004. Resolução 344. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445>. Acessado em 3 mar 2011.

- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). 1997. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: MANUAL DE MÉTODOS DE ANÁLISES DE SOLO. Rio de Janeiro, RJ, p. 212.
- GIMENO-GARCÍA, E., ANDREU, V., BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution*, v. 92, p. 19-25, 1996.
- HYLANDER, L. D., MEILI, M., OLIVEIRA, L. J., SILVA, E. D., GUIMARÃES, J. R., ARAUJO, D. M., NEVES, R. P., STACHIW, R., BARROS, A. J. P., SILVA, G. D. Relationship of mercury with aluminum, iron and manganese oxides in sediments from the Alto Pantanal, Brazil. *The Science of the Total Environment*, v. 260, p. 97-107, 2000.
- JONASSON, I., BOYLE, R. W. The Biogeochemistry of Mercury. In: EFFECTS OF MERCURY IN THE CANADIAN ENVIRONMENT. Ottawa, Canada: National Research Council of Canada: 1979, p.28-49. 290p.
- KLING, A. S. M. Aplicação do Método Battelle na avaliação do impacto ambiental na bacia hidrográfica do rio Piabanha. Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), 2005. (Dissertação de Mestrado em Saúde Pública),
- LACERDA, L. D., SOLOMONS, W. Mercúrio na Amazônia, Uma Bomba Relógio Química? Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCT, 1992. (Série Tecnologia Ambiental).
- LANDMEYER, J. E., BRADLEY, P. M., CHAPPELLE, F. H. Influence of Pb on microbial activity in Pb-contaminated soils. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 24, p. 1465-1466, 1993.
- LUKKARI, T., ASTSINKI, M., VÄISÄNEN, A., HAIMI, J. Toxicity of copper and zinc assessed with three different earthworms tests. *Applied Soil Ecology*, v. 30, p. 133-146, 2005.
- MANTEI, E. J., SAPPINGTON, E. J. Heavy metal concentrations in sediments of streams affected by a sanitary landfill: A comparison of metal enrichment in two size sediment fractions. *Environmental Geology*, v. 24, p. 287-292, 1994.
- MARTIN, C.W. Heavy metal storage in near channel sediments of the Lahn River, Germany. *Geomorphology*, v. 61, p. 275-285, 2004.
- MATSCHULLAT, J. Arsenic in the geosphere - a review. *The Science of the Total Environment*, v. 249, p. 297-312, 2000.
- MIZUSAKI, A. M. P., LELARGE, M. L. V., GUERRA, T. Impacto antropogênico no Arroio Sapucaia (RS): aplicação de balanço de massas aos fluxos hidrogeológicos e índices de contaminação nos sedimentos. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 11, n. 1, p. 15-24, 2006.
- MORAES, R. P., FIGUEIREDO, B. R., LAFON, J. Pb-isotopic tracing of metal-pollution sources in the Ribeira Valley, Southeastern Brazil. *Terrae*, v. 1, p. 26-33, 2004.
- MÜLLER, G. Schwermetalle in den sediments des Rheins. *Veränderungen Seite. Umschau*, v. 78, p. 778-783, 1979.
- OHRIEL, D. M., PATERSON, M. J., BLANCHFIELD, P. J., BODALY, R. A., GILMOUR, C. C., HINTELMANN, H. Temporal changes in the distribution, methylation, and bioaccumulation of newly deposited mercury in an aquatic ecosystem. *Environmental Pollution*, v. 154, p. 77-88, 2008.
- PAOLIELLO, M. M. B., CAPITANI, E. M., CUNHA, F. G., MATSUO, T., CARVALHO, M. F., SAKUMA, A., FIGUEIREDO, B. R. Exposure of children to lead and cadmium from a mining area of Brazil. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 88, p. 120-128, 2002.
- PEAKALL, D., BURGER, J. Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 56, p. 110-121, 2003.
- PEIJNENBURG, W. J. G. M., JAGER, T. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 56, p. 63-77, 2003.
- REIMANN, C., GARRET, R. G. Geochemical background - concept and reality. *The Science of the Total Environment*, v. 350, p. 12-27, 2005.
- RODRIGUES, A. P. C., CARVALHEIRA, R. G., CESAR, R. G., BIDONE, E. D., CASTILHOS, Z. C., ALMOSNY, N. Bioacumulação de mercúrio em quatro espécies de peixes tropicais oriundos de ecossistemas estuarinos do Estado do

- Rio de Janeiro, Brasil. Anuário do Instituto de Geociências (UFRJ), v. 33, p. 54-62, 2010.
- RODRIGUES-FILHO, S. Metais pesados nas sub-bacias hidrográficas de Poconé e Alta Floresta (MT). Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCT, 1995. p. 54. (Série Tecnologia Ambiental).
- RODRIGUES-FILHO, S., MADDOCK, J. E. L. Mercury pollution in two gold mining areas of the Brazilian Amazon. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 58, p. 231-240, 1997.
- ROULET, M., LUCOTTE, M. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferrallitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. *Water Air and Soil Pollution*, v. 80, p. 1079-1085, 1995.
- TUREKIAN, K. K., WEDEPOHL, K. H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society American Bulletin*, v. 72, p. 175-192, 1961.
- SANTOS, A. R. L., MELO-JUNIOR, G., SEGUNDO, J. E. A. G. Concentração de metais pesados em frações granulométricas de sedimentos de fundo do rio Pitimbu, região sul da Grande Natal (RN): implicações para levantamentos ambientais. *Revista de Geologia, Fortaleza*, v. 15, p. 01-08, 2002.
- SHARMA, R.K., AGRAWAL, M., MARSHALL, F. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 66, p. 258-266, 2007.
- YALLOUZ A. V., CESAR R. G., EGLER S. G. Potential application of a semiquantitative method for mercury determination in soils, sediments and gold mining residues. *Environmental Pollution*, v. 121, p. 429-433, 2008.
- YIN, Y., ALEN, H. E., HUANG, C. P., LI, Y., SANDERS, P. F. Adsorption of mercury by soil: effect of pH, chloride, and organic matter. *Journal of Environmental Quality*, v. 24, n. 4, p. 837-844, 1996.
- WHO (World Health Organization). *Environmental Health Criteria (EHC 101). Methylmercury*. Geneva, 1990. p. 34.
- WINDMÖLLER, C. C., SANTOS, R., ATHAYDE, M., PALMIERI, H. Distribuição e especiação de mercúrio em sedimentos de áreas de garimpo de ouro no Quadrilátero Ferrífero. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1088-1094, 2007.
- ZASO, J. A., PAULL, J. S., JAFFE, P. R. Influence of plants on the reduction of hexavalent chromium in wetland sediments. *Environmental Pollution*, v. 156, p. 29-35, 2008.
- Zoneamento Ecológico-Econômico - RJ (ZEERJ). *Análise e Qualificação Sócio-ambiental do Estado do Rio de Janeiro (escala 1:100.000): subsídios ao ZEE – Zoneamento Ecológico-Econômico. Relatório da Etapa VI. Fase 02: Regiões Hidrográficas Médio Vale do Paraíba do Sul (RH-III), Piabanha (RH-IV), Dois Rios (RH-VII). Vol. 03. Rio de Janeiro, Nov. 2008. Disponível em: <http://ze-erj.bem-vindo.net/arquivos/Relatorio06%20-%20FASE-02%20-%20vol03.pdf> Acesso em: 25 mai. 2009.*