

# **Avaliação do teor de metais e elementos traço em um testemunho de perfil sedimentar no rio Botafogo datado pelo método de $^{210}\text{Pb}$ , Recife, Pernambuco**

Déborah I. T. Favaro<sup>1</sup>, Patrícia Falco<sup>1</sup>, Sandra R. Damatto<sup>2</sup>, Enjolras A. M. Lima<sup>3</sup>, Eldemar Menor<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP) – LAN/CRPQ  
Av. Professor Lineu Prestes 2242, CEP:05508-000 São Paulo, SP, defavaro@ipen.br

<sup>2</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP) – LRA/CMR

<sup>3</sup> CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Av. Sul, 2291, Afogados, Recife – PE.

<sup>4</sup> Departamento de Geologia, CTG - Universidade Federal de Pernambuco

## **ABSTRACT**

The Botafogo River cuts through the Recife Metropolitan region, Pernambuco. This region is the most important supplier of sea food (oyster, “sururu”, mussel, fish, shrimp, etc) for the local population. A sediment core was collected in November 2004, near the mouth of the Botafogo River, in its estuarine area. The 62 cm long core was sliced every 2 cm totalizing 31 samples. The purpose of the present study was to determine the concentration of the elements As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, U, Zn and rare earths (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb, Yb) by neutron activation analysis, total Hg by cold vapor atomic absorption spectrometry and sedimentation rates by  $^{210}\text{Pb}$  method, in these sediment samples. Starting from the obtained results, it was possible to draw an evolutionary picture of the pollutants deposited in this aquatic way in the period from 1840 to 2004, through the dating accomplished in the samples of the sediments core analyzed.

Key words: sediment, multielemental analysis, mercury, sedimentation rates

## **1. INTRODUÇÃO**

O rio Botafogo nasce no município de Araçoiaba, segue a direção sudeste no trecho entre a nascente e a Barragem do Botafogo, desenvolvendo a maior parte desse percurso em terrenos de Embasamento Cristalino. A jusante desse reservatório toma a direção nordeste na qual se mantém até a desembocadura no Canal de Santa Cruz. Nesse trecho apresenta várzea relativamente larga, ladeada por sedimentos da Formação Barreiras, até as proximidades do estuário, onde aquela formação cede lugar ao arenito Beberibe. Pela margem esquerda, o Botafogo tem como principais afluentes o riacho Caiana que deságua a montante da barragem e os rios Pilão e Cumbe que o encontram no trecho entre a barragem e a Usina São José. Pela margem direita, destacam-se como afluentes mais extensos o riacho Gil, que deságua próximo à Vila Araripe e o rio Itapicuru, que conflui a jusante da Vila Botafogo. Na bacia do Botafogo-Arataca localiza-se apenas dois núcleos urbanos de pequeno porte: a cidade de Araçoiaba e a Vila de Três Ladeiras, e três povoados (Chá de Sapé, Vila Araripe e Vila Botafogo). A atividade predominante na área é a cultura de cana-de-açúcar praticada pelas usinas São José e Santa Tereza seguida, de longe, pela policultura, cultivada em sítios e assentamentos rurais, e pelas granjas de fins de semana, configurando esses usos pequenos ilhas circundadas pelo canavial. A carga de poluentes da bacia é bastante elevada e provém não só dos núcleos populacionais acima citados, dotados de sistemas precários de coleta dos resíduos domésticos, mas, sobretudo, das atividades agrícolas e das indústrias ali localizadas. A área estuarina dos rios em apreço estende-se das proximidades da BR-101 até o canal de Santa Cruz, com largura máxima de 1km. É constituída de mangues e alagados que abrigam uma fauna, hoje, reduzida, sobretudo no estuário do rio Botafogo, onde a carga poluidora é maior. O trecho do estuário localizado no rio Arataca vem sendo utilizado pelos produtores do Assentamento Engenho Ubu, com pequenos projetos de aquíicultura (cultivo de ostras), havendo perspectiva de ampliação dessa atividade. No trecho final do estuário, encontram-se em fase de instalação dois grandes projetos de carcinicultura: a Maricultura Netuno, no Engenho Porto e Salina, no município de Itapissuma e a Atapuz Aquíicultura, no município de Goiana. Esta região é a principal fornecedora de frutos do mar (ostra, sururu, marisco, peixe, camarão, etc.) para a Região Metropolitana do Recife. O presente estudo teve por objetivo avaliar a evolução dos impactos ambientais nas últimas décadas, a partir do estudo de um testemunho de perfil sedimentar feito no leito do assoalho do canal do rio Botafogo, em zona de anomalias geoquímicas de mercúrio, acima de 1.000 ppb. No presente trabalho as concentrações dos elementos As, Ba, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sc, Ta, Th, U, Zn e terras raras (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb, Yb) foram determinadas pela técnica de análise por ativação com nêutrons (AAN), Hg total por CV AAS e a determinação das taxas de sedimentação pelo método do  $^{210}\text{Pb}$  em um testemunho de sedimentos do rio Botafogo.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Amostragem e preparação das amostras**

Foi realizada em novembro/2004, próximo a foz do Rio Botafogo, em zona estuarina, uma amostragem dos sedimentos lamosos aluviais do Rio Botafogo, em forma de perfil vertical, com cerca de 62 centímetros de comprimento. O ponto de coleta dista aproximadamente 14 km a jusante da Cia. Agro-Industrial de Igarassu, fábrica de soda-cloro, provável responsável pelo despejo de efluentes com mercúrio nas águas do rio Botafogo. Posteriormente, esse testemunho foi fatiado a cada 2 cm, resultando em 31 amostras. Tal testemunho se iniciou logo abaixo da lâmina d'água, com sedimentos inconsolidados de material argilo-orgânico, tendo variáveis frações silticas e arenosas subordinadas, e ainda fragmentos de conchas de ostracodes e outros bivalves, comuns em zonas onde há manguezais. Este trabalho de coleta foi realizado com amostrador a percussão confeccionado com PVC rígido, com tubo duplo móvel interno, tendo na sua extremidade inferior uma broca de aço inox. Este amostrador para sedimentos inconsolidados é capaz de coletar amostras de até um metro de comprimento e 4,5 cm de diâmetro. Essa amostragem, apropriada para sedimentos finos não consolidados, foi encerrada ao se atingir sedimentos arenosos, mais consolidados e de difícil penetração. Este procedimento é justificável, porquanto para análises geoquímicas, a fração mais importante é a fina e orgânica, por ter a propriedade de capturar poluentes e metais pesados. O ponto de amostragem possui as seguintes coordenadas UTM: 0291316 e 9146481. Este ponto encontra-se relativamente próximo ao Canal de Santa Cruz, onde circulam águas marinhas, separando o continente da turística Ilha de Itamaracá, no litoral pernambucano. As amostras do perfil (constituídas essencialmente por material fino) foram secadas em estufa, a uma temperatura de cerca de 55 °C e depois desagregadas em almofariz, sendo posteriormente acondicionadas em sacos plásticos. Na Figura 1 se encontra a descrição do perfil amostrado.

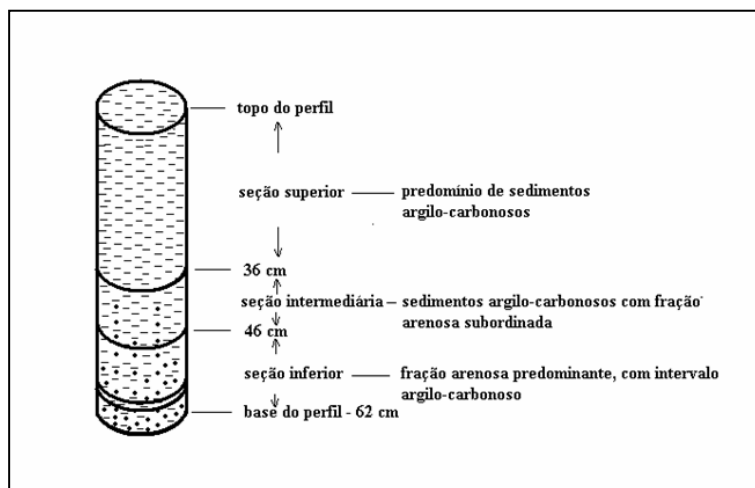


Figura 1 – Descrição do perfil amostrado

## 2.2 Análise por ativação neutrônica (AAN)

Cerca de 0,15000g de cada amostra (duplicata), 0,12000g dos materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704), Soil-7 (IAEA) e BEN (Basalt-IWG-GIT) e os padrões sintéticos dos elementos de interesse foram irradiados por 16h, sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12}$  n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> no reator IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP. Foram feitas duas séries de contagem: a primeira após uma semana e a segunda, após 20 dias de decaimento. Na primeira contagem puderam ser identificados os radioisótopos: <sup>76</sup>As, <sup>140</sup>La, <sup>147</sup>Nd, <sup>122</sup>Sb, <sup>153</sup>Sm, <sup>239</sup>Np (U) e <sup>175</sup>Yb. Na segunda contagem foram identificados: <sup>131</sup>Ba, <sup>141</sup>Ce, <sup>60</sup>Co, <sup>51</sup>Cr, <sup>134</sup>Cs, <sup>152</sup>Eu, <sup>59</sup>Fe, <sup>181</sup>Hf, <sup>177</sup>Lu, <sup>86</sup>Rb, <sup>46</sup>Sc, <sup>182</sup>Ta, <sup>160</sup>Tb, <sup>233</sup>Pa (Th), <sup>169</sup>Yb e <sup>65</sup>Zn. A espectrometria gama foi feita utilizando-se dois detectores de Ge hiperpuro da ORTEC e eletrônica associada e um detector de Ge hiperpuro CANBERRA modelo GX2020, acoplado a um sistema multicanal e eletrônica associada da CANBERRA. A análise dos dados foi feita pelos programas VISPECT2 e VERSÃO2 para identificar os picos de raios gamas e pelo programa ESPECTRO, para cálculo das concentrações. Maiores detalhes da metodologia analítica estão descritos em Larizzatti et al (2001).

## 2.3 Determinação de Hg total por CV AAS

De 0,1 a 0,5g de amostras e materiais de referência foram cuidadosamente pesados em recipientes de Teflon (60 mL). Foram adicionados 4mL de HNO<sub>3</sub> conc, 2mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc e 1mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%. Os tubos foram fechados e deixados reagir durante a noite, à temperatura ambiente. No dia seguinte os tubos foram colocados em um bloco de alumínio a 90°C e deixados por 3 horas. Após a digestão, os tubos foram resfriados à temperatura ambiente e completou-se o volume com água Milli-Q até a marca (50,0 mL). Os recipientes foram misturados e esperou-se pela

sedimentação da fração não digerida, antes de se fazer a leitura da absorbância. O equipamento utilizado para leitura foi o Flow Injection Mercury System (FIMS – Perkin Elmer).

#### 2.4. Determinação das taxas de sedimentação pelo método do $^{210}\text{Pb}$

Uma alíquota (1,00g em duplicata) das amostras de cada fatia do testemunho foram dissolvidas em digestor de microondas com ácidos minerais ( $\text{HNO}_3$  conc.+  $\text{HF}$  40% +  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%) e submetido ao procedimento radioquímico, para a determinação de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  (Moreira *et al.*, 2003). As idades foram calculadas pelo modelo CRS (Ivanovich & Harmon, 1992).

### 3. Resultados e Discussão

A Figura 2a apresenta os resultados obtidos pela datação confrontados com as concentrações de Hg no testemunho amostrado. A taxa de sedimentação foi de  $0,31 \text{ cm ano}^{-1}$ , correspondendo ao período de 2004 a 1840. Os valores mais anômalos das concentrações de Hg situaram-se na seção superior do perfil e variaram de 214 ppb (18 – 20 cm) a 6000 ppb (0 a 6 cm), enquanto na seção inferior, atinge valores em torno de 70 ppb na profundidade de 28cm aumentando novamente para 200 ppb na profundidade de 58 cm. Abaixo da profundidade de 20 cm do perfil, portanto, em épocas pré-industriais (anteriores a 1950), segundo indicam os dados da datação, apresentam valores relativamente altos, tais como 222 ppb ou 110 ppb. Os valores de Hg deveriam ser neste caso, algo abaixo de 70 ou 50 ppb, mais condizentes com valores de *background* em termos mundiais ou regionais à época. O Hg apresentou boa correlação com o  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Fig. 2b), notadamente a partir da seção mediana do perfil (30 cm) até o topo. Assim, é sugestivo supor que o Hg, desde épocas pré-industriais, estivesse regionalmente ligado à aplicação de insumos agrícolas fosfáticos, relacionados com os cultivos de cana de açúcar. Teríamos então a superposição de duas fontes de Hg, uma industrial (fortemente atuante, e muito mais agressiva, a partir de 1960) e outra resultante da atividade agrícola, impulsionada no século XX pela necessidade do aumento de produção de açúcar e álcool.

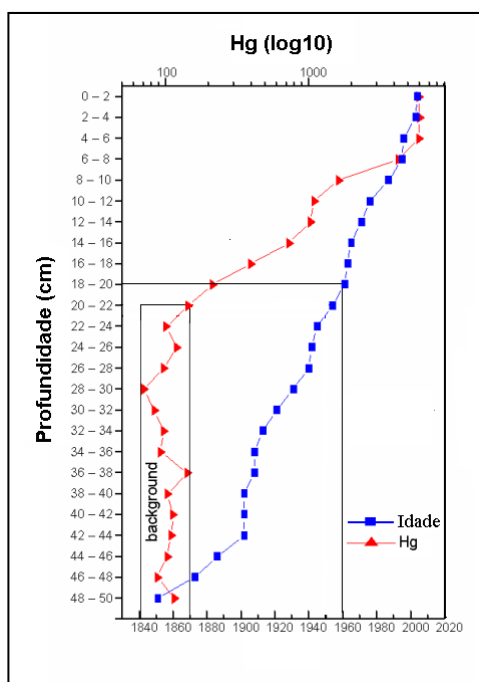


Figura 2a – Teor de Hg e idade dos sedimentos

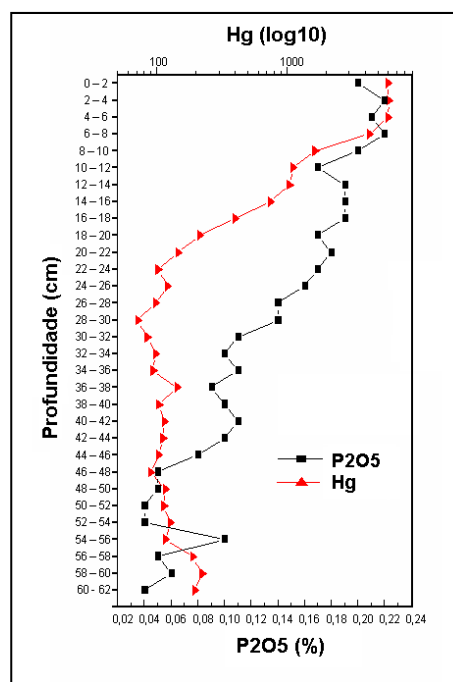


Figura 2b- Teor de Hg e  $\text{P}_2\text{O}_5$  nos sedimentos

Os valores médios de concentração, desvios padrão, valores mínimos e máximos obtidos por AAN para as amostras de sedimentos se encontram apresentados na Tabela 1. Os valores médios foram normalizados pelo NASC (North American Shale Composite) (Taylor & McLennan, 1985) e se encontram apresentados na Figura 3. Verificou-se um enriquecimento para os elementos U, La, Nd, Hf, Ce, Th, Sm, Ta e Eu; os demais elementos analisados se apresentaram empobrecidos em relação ao NASC.

Verificou-se a seguinte variação de concentração dos elementos analisados com a profundidade: Br, Co, Cr, Cs, Fe, Na, Rb, Sc, Ta, Yb e Zn mantiveram suas concentrações aproximadamente constantes; As, Ba, Hf, Lu, Sb, Sm, Tb, Th e U,

apresentaram um aumento de concentração com a profundidade, enquanto o Hg apresentou concentração bastante elevada nas camadas mais superficiais do sedimento, diminuindo ao longo do testemunho.

Tabela 1 – Resultados obtidos por AAN para as amostras de sedimentos em  $\text{mg kg}^{-1}$ .

	media	desvio padrão	min	max	NASC	Elem norm
As	19,5	3,2	13,1	25,7		
Ba	426,6	64,0	289,0	528,7	636	0,67
Ce	115,1	7,8	103,0	137,7	73	1,58
Co	6,0	0,5	5,3	7,3	26	0,23
Cr	98,5	8,4	84,6	120,9	125	0,79
Cs	3,6	0,3	2,8	4,1	5,2	0,68
Eu	1,4	0,1	1,2	1,6	1,24	1,13
Fe(%)	4,1	0,3	3,2	4,8		
Hf	10,2	3,0	6,6	21,4	6,3	1,62
La	55,0	3,6	49,3	62,5	32	1,72
Lu	0,4	0,1	0,3	0,6	0,48	0,73
Nd	55,6	9,5	36,5	73,8	33	1,68
Rb	52,3	7,5	32,1	63,4	125	0,42
Sc	9,9	0,8	8,5	11,6	15	0,66
Sm	7,7	0,8	5,8	9,9	5,7	1,36
Ta	1,4	0,1	1,1	1,8	1,1	1,25
Tb	0,8	0,2	0,5	1,3	0,85	0,96
Th	18,6	1,5	16,6	23,3	12	1,55
U	10,3	2,3	4,8	15,1	2,7	3,81
Yb	2,3	0,3	1,8	2,9	3,1	0,75
Zn	68	12	54	121		

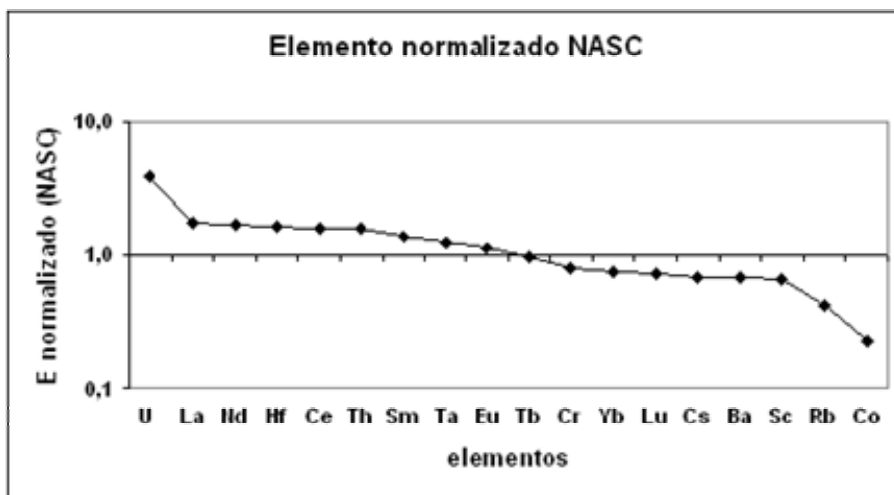


Figura 3 – Normalização dos elementos analisados pelo NASC (Taylor & Mc Lennan, 1985)

### Referências Bibliográficas

- CPRH - Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Pernambuco. Endereço eletrônico: [www.cprh.pe.gov.br](http://www.cprh.pe.gov.br). Acesso em maio/2007.
- Ivanovich M. & Harmon R. S. 1992 Uranium-series disequilibrium: applications to Earth, Marine and Environmental Sciences, Clarendon Press – Oxford.
- Larizzatti F. E.; Fávaro D. I. T.; Moreira S. R. D.; Mazzilli, B. P.; Piovano, E. L. 2001. Multielemental Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates Using 210 Pb Dating Method at Laguna del Plata, Cordoba, Argentina. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 249(1), pp.263-268.
- Moreira S.R.D., Fávaro, D.I.T., Campagnoli, F., Mazzilli, B.P. 2003. Sedimentation rates and metals in sediments from the reservoir Rio Grande – São Paulo/Brazil. *Environmental Radiochemical Analysis II*, P. Warwick editor, The Royal Society of Chemistry, UK, pp 383-390.
- Taylor S.R. & Mc Lennan S.M. 1985. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific, Palo Alto, Ca., p. 25-27.