

Elementos traço e maiores determinados em perfis de sedimentos do estuário de São Vicente e canal de Bertiooga

Sandra R. DAMATTO 1, Paulo S. C. da SILVA 2, Barbara P. MAZZILLI 1, Déborah I. T. FÁVARO 2, Sônia M. B. OLIVEIRA 3

1 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)– Laboratório de Radiometria Ambiental damatto@ipen.br e mazzilli@ipen.br,

2 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)– Laboratório de Análise por Ativação psscilva@ipen.br, defavaro@ipen.br

3 – Universidade de São Paulo (USP) – Instituto de Geociências soniaoli@usp.br

Resumo

A concentração dos elementos traço, As, Ba, Co, Cr, La, Sb, Sc, Ta e Zn (mg kg^{-1}) e dos elementos maiores Si, Al, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P e Fe (%) foram determinadas em perfis de sedimento coletados no estuário de São Vicente e canal de Bertiooga, pelas técnicas de análise por ativação neutrônica instrumental – AANI e fluorescência de raios X – FRX, respectivamente. Os resultados obtidos para os elementos Cr, Ta e Zn apresentaram valores maiores que os da literatura indicando uma possível influência antrópica. Entre os elementos maiores analisados somente Si, Al e P apresentaram valores maiores que aos da Crosta Continental Superior.

Palavras chave: Baixada Santista, sedimento, elementos traço, elementos maiores

Abstract

The trace elements concentration, As, Ba, Co, Cr, La, Sb, Sc, Ta and Zn (mg kg^{-1}) and the major elements Si, Al, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, and Fe (%) were determined in sediment profiles collected in the estuary of São Vicente and Channel of Bertiooga, using instrumental neutron activation analyses – INAA and X - Ray fluorescence, RXF. The results obtained for the elements Cr, Ta and Zn were higher than those from the literature indicating a possible anthropogenic influence. Among the major elements analyzed only Si, Al and P were higher than the Upper Continental Crust.

Keywords: Baixada Santista, sediment, trace elements, major elements

1. Introdução

O litoral do estado de São Paulo com 883 km de extensão, 16 municípios e área total de 7759 km^2 (incluindo Cubatão) é dividido em três regiões: litoral norte, litoral sul e Baixada Santista. Geologicamente é formado por planícies sedimentares da era cenozóica, constituída por areias, siltes e argilas, com pequeno desenvolvimento da planície costeira, dependente das diversas flutuações do nível do mar, que fazem o contato entre os terrenos cristalinos da Serra do Mar com as águas oceânicas (CETESB, 2004; Massad, 2009).

A Baixada Santista com uma área total de 2402 km^2 , a mais urbanizada e populosa das três regiões é uma área de transição entre o litoral norte e sul, com planícies muito estreitas ao norte e mais desenvolvidas ao sul; concentra as maiores áreas de manguezais do litoral do Estado de São Paulo. Entre as três regiões que compõe o litoral do estado de São Paulo, a Baixada Santista é a mais crítica em relação à poluição ambiental, por ser populosa, ter um expressivo complexo industrial e abrigar o maior porto da América Latina. Como consequência direta desta poluição ambiental, essa região que apresenta a área de maior ocorrência de manguezais do litoral do estado de São Paulo encontra-se altamente impactada (Fabiano e Muniz, 2008; FUNDAÇÃO SEADE, 2009).

No presente trabalho foram determinadas as concentrações dos elementos traço, As, Ba, Co, Cr, La, Sb, Sc, Ta e Zn (mg kg^{-1}) por análise por ativação neutrônica instrumental (AANI) e dos elementos maiores Si, Al, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P e Fe (%) por fluorescência de raios X (FRX) em perfis de sedimento coletados no estuário de São Vicente e canal de Bertioga com o objetivo de se avaliar possíveis áreas contaminadas.

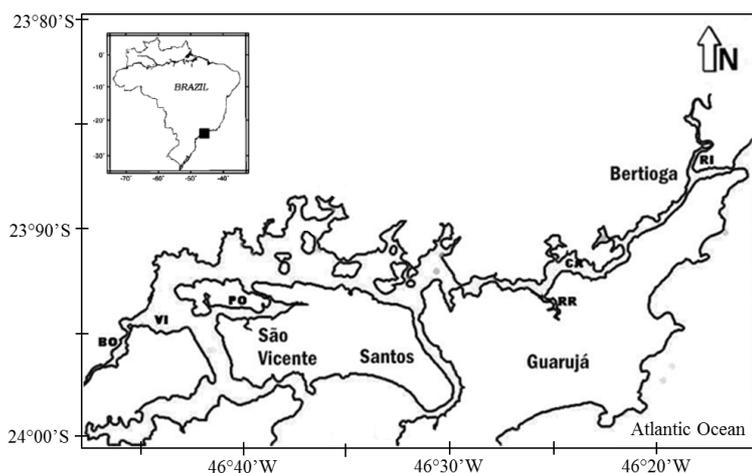
2. Materiais e Métodos

2.1. Coleta pré-tratamento das amostras

Foram coletados em maio e junho de 2007, com amostrador tipo Pistão - Corer, três perfis de

sedimento no estuário de São Vicente, pontos BO, VI e PO, e três no canal de Bertioga, pontos CA, RI e RR, FIG. 1. Os perfis coletados foram seccionados a cada dois cm e as amostras secas em estufa por 24 horas a 60°C . Após a secagem as amostras foram pulverizadas e todas as análises foram realizadas na fração total da amostra.

Figura 1: Localização dos pontos de



amostragem na Baixada Santista.

2.2. Métodos

AANI - determinação dos elementos traço - utilizou-se 200 mg das amostras de sedimento e 150 mg dos materiais de referência que foram submetidos à irradiação por 8 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos do reator de pesquisas do IPEN. Para validação da metodologia foram utilizados os materiais de referência SRM 2704 (NIST) e S-7 (IAEA) (Damatto, 2010).

FRX - determinação dos elementos maiores - análise realizada no Lab. de Fluorescência de Raios X do DMG-IG/USP. As amostras foram preparadas segundo MORI et al (1999) e as medidas foram feitas utilizando-se um espectrômetro de raios X Philips PW2400. Para validação da metodologia foram utilizados os materiais de referência JB-1 e JG-1 (Geological Survey of Japan) (Govindaraju, 1994).

3. Resultados e Conclusões

Os valores médios determinados e intervalos de concentrações (mg.kg^{-1}) dos elementos As, Ba, Co, Cr, Fe(%), La, Sb, Sc, Ta e Zn, nos perfis coletados são apresentados na TAB. 1, junto com o tamanho (cm) dos mesmos. Estes resultados foram comparados com valores de referência da Crosta Continental Superior – CCS (Wedepohl, 1995) e trabalhos da literatura realizados nos mesmos locais ou em locais muito próximos aos locais de coleta do presente trabalho (o elemento maior Fe é apresentado nesta tabela para comparação com dados da literatura).

Tabela 1. Concentração média em mg.kg⁻¹ dos elementos determinados nos perfis de sedimento, valores da CCS, de L. Silva et al (2006) e Quinágua (2006).(nd-não determinado)

Elemento	Estuário de São Vicente			Canal de Bertioga			Luiz Silva (2006)	Quinágua (2006)	CCS
	BO 68 cm	VI 98 cm	PO 76 cm	RI 80 cm	RR 50 cm	CA 54 cm			
As	12,6 ± 2,0	9,8 ± 5,2	5,0 ± 2,4	5,4 ± 2,1	10,4 ± 3,9	12,1 ± 2,1	13	9,84	1,5
Intervalo	9,6 - 15,8	2,6 - 21,8	1,4 - 9,3	1,1 - 9,4	3,6 - 18,1	7,3 - 15,9			
Ba	499 ± 103	367 ± 62	197 ± 52	377 ± 106	406 ± 61	239 ± 71	30	26,2	668
Intervalo	296 - 581	61 - 502	95 - 272	237 - 614	339 - 537	172 - 391			
Co	9,8 ± 0,6	5,9 ± 2,1	3,3 ± 1,2	4,8 ± 1,7	8,7 ± 2,2	8,6 ± 2,1	8	6,70	10
Intervalo	8,9 - 11,2	1,8 - 9,2	1,6 - 5,6	1,3 - 7,5	3,4 - 11,4	5,7 - 14,2			
Cr	62 ± 4	36 ± 14	25 ± 11	24 ± 7	45 ± 10	56 ± 12	31	27,8	66
Intervalo	54 - 67	6 - 58	6 - 58	7 - 33	20 - 56	39 - 93			
Fe (%)	3,8 ± 0,2	2,7 ± 1,3	1,4 ± 0,6	1,8 ± 0,6	3,6 ± 1,0	3,8 ± 0,8	2,9	3,2	3,5
Intervalo	3,6 - 4,1	0,3 - 5,0	0,6 - 2,5	0,5 - 2,7	1,4 - 5,3	2,5 - 6,2			
La	43 ± 4	35 ± 27	16 ± 5	26 ± 12	58 ± 13	43 ± 5	20	nd	30
Intervalo	39 - 52	12 - 104	8,9 - 25,4	14 - 51	42 - 96	33 - 51			
Sb	0,50 ± 0,13	0,66 ± 0,55	0,29 ± 0,07	0,27 ± 0,10	0,39 ± 0,10	0,51 ± 0,14	0,26	1,10	0,2
Intervalo	0,27 - 0,71	0,15 - 1,55	0,11 - 0,36	0,11 - 0,47	0,18 - 0,56	0,30 - 0,85			
Sc	12,7 ± 0,6	8,2 ± 3,1	3,8 ± 1,0	5,4 ± 1,8	9,8 ± 1,8	11,3 ± 2,8	6	nd	11
Intervalo	11,5 - 13,9	1,9 - 13,8	2,0 - 5,6	1,9 - 8,4	5,8 - 11,9	8,4 - 20,6			
Ta	nd	0,61 ± 0,22	0,46 ± 0,19	nd	1,1 ± 0,2	0,81 ± 0,33	0,01	nd	2,2
Intervalo		0,17 - 0,95	0,13 - 0,78		0,81 - 1,43	0,28 - 1,44			
Zn	91 ± 18	62 ± 18	40 ± 24	46 ± 15	101 ± 27	91 ± 22	51	63,8	71
Intervalo	138 - 575	14 - 85	13 - 103	19 - 78	39 - 131	61 - 135			

Luiz-Silva et al. (2006) determinaram os elementos citados acima em amostras de sedimento de superfície e em um perfil de 31 cm coletados no estuário de Santos–Cubatão e no rio Casqueiro, respectivamente e Quinágua (2006) determinou os mesmos elementos (exceção de La, Sc e Ta) em amostras de sedimento de superfície coletadas no canal de Bertioga; ambos os trabalhos fizeram as análises na fração silte + argila, diferente do presente trabalho onde todas as análises foram realizadas na fração total do sedimento. Verifica-se que os valores obtidos para o elemento As nos perfis analisados se apresentaram muito próximos aos dos referidos autores, apesar de serem muito maiores que os valores da CCS sugerindo que estes valores poderiam ser considerados como níveis de referência da região, uma vez que os mesmos foram determinados em profundidade.

Para os outros elementos apresentados na TAB.1 verifica-se que a maioria apresentou valores na mesma faixa de grandeza dos referidos autores e também aos da CCS ou ligeiramente superiores, com exceção dos elementos determinados nos perfis PO e RI, que apresentaram os menores valores, devido ao alto teor de areia ao longo de sua extensão (Damatto, 2010). Observam-se também algumas exceções na TAB. 1: o elemento Sb apresentou valores superiores aos de Luiz-Silva et al. (2006) e aos da CCS, mas menores que os de Quinágua (2006); o elemento Ta apresentou valores muito maiores que os de Luiz-Silva et al. (2006), mas também menores que aos da CCS e o elemento Zn apresentou valores maiores que dos dois referidos autores e aos da CCS, sugerindo que estes três elementos possam estar enriquecidos nestes dois ecossistemas estudados.

Observa-se também que o perfil que apresentou maiores valores de concentração para os elementos traço mencionados acima, foi o perfil BO que recebe influência do Pólo Industrial de Cubatão, evidenciando que a região próxima das indústrias encontra-se impactada.

Todos os valores obtidos para o elemento Ba no presente trabalho apresentaram valores muito superiores aos obtidos por Luiz-Silva et al. (2006) e Quinágua (2006), porém menores que os valores da CCS. No presente trabalho as concentrações foram determinadas na fração total do sedimento, enquanto que os autores mencionados determinaram o elemento Ba na fração silte+argila, após dissolução com ácidos fortes, pela técnica de ICP – AES e absorção atômica, respectivamente, o que poderia explicar a diferença nos resultados.

Os valores médios obtidos de concentrações dos elementos maiores, em %, são apresentados na TAB. 2, e também valores da CCS. Observa-se que o elemento Si apresentou concentrações levemente superiores ao valor da CCS nos perfis que apresentaram maiores teores da fração areia, perfis VI, PO e RI; o elemento Al apresentou concentrações levemente superiores ao da CCS nos perfis que apresentaram maiores teores da fração silte + argila, BO, RR e CA. O elemento P apresentou concentrações levemente superiores ao da CCS no perfil que foi coletado no local que recebe maior influência do Polo Industrial de Cubatão, perfil BO (Damatto, 2010).

Tabela 2. Concentração média em % dos elementos maiores determinados nos perfis analisados e valores da Crosta Continental Superior – CCS (Wedepohl, 1995)

Elemento	BO	VI	PO	RI	RR	CA	CCS
SiO ₂	46 ± 2	66 ± 11	76 ± 8	73 ± 4	49 ± 11	42 ± 2	65
Al ₂ O ₃	16,6 ± 0,6	9,80 ± 2,84	16,6 ± 0,6	8,00 ± 0,6	14,7 ± 2,4	14,7 ± 0,6	14,6
MnO	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,07
MgO	1,95 ± 0,03	1,28 ± 0,41	0,75 ± 0,03	0,81 ± 0,09	1,52 ± 0,42	2,00 ± 0,12	2,25
CaO	0,94 ± 0,64	1,03 ± 0,32	0,41 ± 0,12	0,77 ± 0,39	0,73 ± 0,14	1,41 ± 0,45	4,15
Na ₂ O	2,21 ± 0,16	1,90 ± 0,53	0,92 ± 0,34	1,53 ± 1,19	2,21 ± 0,60	3,15 ± 0,34	3,45
K ₂ O	2,05 ± 0,09	1,70 ± 0,28	0,87 ± 0,29	2,28 ± 0,06	2,09 ± 0,19	1,81 ± 0,08	3,46
TiO ₂	0,80 ± 0,01	0,54 ± 0,13	0,34 ± 0,09	0,35 ± 0,02	0,67 ± 0,12	0,73 ± 0,02	0,52
P ₂ O ₅	0,17 ± 0,05	0,07 ± 0,02	0,05 ± 0,03	0,037 ± 0,003	0,15 ± 0,05	0,14 ± 0,03	0,15
Fe ₂ O ₃	6,00 ± 0,09	5,40 ± 2,09	5,30 ± 0,61	5,60 ± 0,82	5,40 ± 1,51	5,80 ± 0,26	4,40

Referências

- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Qualidade das Águas Litorâneas do Estado de São Paulo – Balneabilidade das Praias. Relatório Técnico, 2004.177p.
- DAMATTO, S. R. Radionuclídeos naturais das séries do ²³⁸U e ²³²Th, elementos traço e maiores determinados em perfis de sedimento da Baixada Santista para avaliação de áreas impactadas. Tese (Doutorado). 2010. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- FABIANO, C. e MUNIZ, S. Regularização Fundiária - Dique Vila Gilda-Caminhos para a regularização. Boletim Eletrônico, BE 3370, ANO VIII, Editor: Sérgio Jacomino. São Paulo, 15 Jul 2008.
- FUNDAÇÃO SEADE. Perfil Regional. Região Metropolitana da Baixada Santista. Assessoria de Gestão Estratégica da Secretaria de Economia e Planejamento. Abril, 2009. <http://www.planejamento.sp.gov.br/des/textos8/RMBS.pdf>. Acesso em: abril 2010.
- GOVINDARAJU, K. Compilation of Working Values and Sample Description for 272 Geostandards. Geostandards Newsletter, v. 13, p.1-113, 1994.
- LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R. H. R.; KRISTOCH, G. C.; MACHADO, W. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). Química Nova, n. 29, p.256-263, 2006.
- MASSAD, F. Solos Marinhos da Baixada Santista: características e propriedades geotécnicas. Oficina de Textos, São Paulo, 2009.
- QUINÁGLIA, G. A. Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista. 2006. Tese (Doutorado), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP.
- WEDEPHOL, K. H. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*. v. 59, p. 1217-1232, 1995.