



## Avaliação de Metais e Elementos Traço em Sedimentos Marinhos de Ubatuba, E.S.P., por Ativação Neutrônica

Fávaro, Déborah I.T.<sup>1</sup>; Nascimento, Thuany O.<sup>1</sup>; Braga, Elisabete S.<sup>2</sup>

1-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica, CEP 05508-000, São Paulo-SP (defavaro@ipen.br)

2-Instituto Oceanográfico, LABNUT, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP (edsbraga@usp.br)

*Palavras-chave: metais, elementos traço, ativação neutrônica, sedimentos, Ubatuba*

### 1 INTRODUÇÃO

O litoral norte do Estado de São Paulo compreende uma faixa de litoral com aproximadamente 180 km de extensão, iniciando no limite sul do município de Bertogiã, até o limite norte do município de Ubatuba, na divisa do Estado do Rio de Janeiro. A qualidade sedimentar desta região deve ser constantemente monitorada, pois as atividades antrópicas encontram-se em expansão em direção norte, sobretudo no que tange aos aspectos de aporte de efluentes domésticos ao sistema marinho e também quanto ao aumento das atividades navais tanto junto ao porto de São Sebastião, quanto às pequenas marinas instaladas para o lazer, como está ocorrendo em Ubatuba.

Os organismos bentônicos, tal como é o caso do cifóstoma de *Nausithoe aurea*, espécie cujos estudos recentes mostram sua potencialidade de sobrevivência em águas com ocorrência de matéria orgânica<sup>(1)</sup>, também tem seu desenvolvimento associado à qualidade dos sedimentos, sendo considerada aqui, a importância do conhecimento dos teores de metais e elementos traço.

Estudos de acumulação de contaminantes inorgânicos e orgânicos em sedimentos de fundo foram realizados na Enseada de Ubatuba em 2001<sup>(2,3)</sup> onde os metais Cr, Cu e Zn foram determinados na fração fina (< 63 µm). No presente estudo, novas áreas foram amostradas.

### 2 OBJETIVO

Avaliar os níveis de alguns metais e elementos traço (As, Br, Co, Cr, Fe, Hf, Na, Rb, Th, U, Zn) em sedimentos da região de Ubatuba, pela técnica de ativação neutrônica (AAN). A comparação com índices propostos pela legislação ambiental e com dados existentes será realizada com o propósito de avaliação da qualidade do sedimento para a biota local e para subsidiar ações de biomonitoramento.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Amostragem

A amostragem de sedimento foi feita em mergulho (SCUBA) com auxílio de pequenos tubos introduzidos no sedimento onde os cifóstomas de *Nausithoe aurea* foram observados e coletados para outro estudo, em dois períodos sazonais (inverno e verão de 2006). O material foi preservado sob refrigeração para a determinação de alguns micro e macro elementos. As amostras foram secas em liofilizador e, em seguida, passaram por um peneira de 2mm. A fração < 2mm (fração total) foi separada para análise química. Foram coletadas amostras nas estações oceanográficas 1, 2 e 3 localizadas na Enseada das Palmas na Ilha Anchieta; 5, 6 e 7, na Enseada do Flamengo e 8, 9 e 10, na Enseada da Fortaleza.

### 3.2 Metodologia de análise por ativação neutrônica (AAN) - análise multielementar

Cerca de 200 mg de amostras de sedimentos (duplicata), materiais de referência e padrões sintéticos dos elementos de interesse foram irradiados, por 16 horas, no reator nuclear de pesquisa do IPEN/CNEN-SP, sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12}$  n  $\text{cm}^{-2}$   $\text{s}^{-1}$ . Os seguintes elementos puderam ser quantificados: maiores (Fe e Na) e traço (As, Br, Co, Cr, Hf, Rb, Th, U, Zn). Detalhes da metodologia estão descritos no trabalho de Larizzatti et al.<sup>(4)</sup>

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na determinação dos elementos analisados nos materiais de referência Buffalo River Sediment 8704 (NIST, USA), Soil 7 (IAEA) e BEN (Basalt-IWG-GIT) mostraram desvios padrões relativos e erros relativos inferiores a 10%, comprovando a precisão e exatidão da metodologia, respectivamente. A Tabela 1 apresenta os resultados das análises de sedimentos por AAN.

Para As e os metais Cr e Zn, os valores de concentração foram comparados com os valores orientadores de TEL (Threshold Effect Level) do Canadian Council of Minister of the Environment (CCME) [5]. Somente as estações 1, 3 e 9 (verão) apresentaram valores de As que excederam o valor de TEL (7,24 mg  $\text{kg}^{-1}$ ). Para Cr, somente as estações 6 e 7 excederam o valor de TEL (52,3 mg  $\text{kg}^{-1}$ ) e para Zn, nenhuma das estações ultrapassou o valor de 124 mg  $\text{kg}^{-1}$ (TEL). Os demais elementos foram comparados com os valores do NASC (North American Shale Composite)<sup>(6)</sup> e se apresentaram enriquecidos: Hf (6,3 mg  $\text{kg}^{-1}$ ) na maioria das estações, Th (12 mg  $\text{kg}^{-1}$ ) na estação 6 e U (2,7 mg  $\text{kg}^{-1}$ ), nas estações 2 e 3.

O teor de As encontrado em dois pontos junto à Enseada das Palmas (1 e 3) pode estar refletindo a influência de aportes de leste via transporte e também ao trajeto de embarcações que transitam para a realização do turismo na Ilha e à baixa profundidade destes pontos. No ponto 9 (na Enseada da Fortaleza), o alto valor de As observado no verão merece atenção, pois revela características de acumulação que merecem um

Tabela 1. Resultado dos metais e elementos traço em sedimentos de Ubatuba por AAN (mg  $\text{kg}^{-1}$ )

	estação 1		estação 2		estação 3		estação 5		estação 6	estação 7	estação 8		estação 9		estação 10	
	I	V	I	V	I	V	I	V	V	V	I	V	I	V	I	V
As	13,0	9,2	5,8	3,6	11,6	8,6	1,3	6,6	6,9	5,7	5,1	3,8	4,4	17,2	6,0	5,8
desvio	0,6	0,4	0,3	0,2	0,6	0,4	0,1	0,5	0,7	0,6	0,3	0,2	0,2	0,8	0,4	0,3
Br	51	31	56	77	60	58	24	142	170	183	34	42	34	213	35	50
desvio	3	1	3	4	4	3	1	7	8	8	2	1	2	10	2	2
Co	0,69	0,74	3,36	3,10	3,24	2,31	0,24	4,07	8,70	9,31	2,88	2,80	2,79	7,33	3,33	2,96
desvio	0,02	0,02	0,09	0,09	0,09	0,07	0,01	0,12	0,35	0,26	0,08	0,08	0,08	0,21	0,09	0,08
Cr	5,7	4,2	30,7	25,4	27,4	17,7	2,5	24,9	55,0	57,5	26,3	23,3	21,4	47,2	19,5	20,8
desvio	0,4	0,3	2,1	1,7	1,9	1,2	0,2	1,7	3,7	3,9	1,8	1,6	1,5	3,2	1,3	1,4
Fe(%)	0,71	0,84	1,34	1,21	2,40	1,87	0,40	1,93	3,50	3,44	1,34	1,24	1,20	2,79	1,40	1,26
desvio	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Hf	0,26	1,79	7,2	6,3	27,2	25,5	1,05	16,3	6,5	4,6	17,8	13,4	6,4	8,0	5,3	6,4
desvio	0,01	0,04	0,2	0,1	0,6	0,6	0,03	0,4	0,1	0,1	0,4	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1
Na(%)	0,97	0,71	0,88	1,09	0,96	1,03	0,63	1,60	1,94	2,07	0,69	0,98	0,92	2,31	1,06	1,11
desvio	0,01	0,09	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01
Rb	20,1	16,1	67,4	38,3	69,3	28,1	12,9	39,5	77,0	66,7	55,5	37,6	54,2	60,1	62,5	46,6
desvio	2,6	1,1	11,5	2,5	12,6	1,9	1,8	2,7	5,0	4,3	6,7	2,5	6,4	3,9	7,4	3,0
Th	1,7	2,4	5,1	4,7	7,2	6,0	2,9	7,4	12,3	11,1	7,0	6,3	4,6	10,4	3,9	3,5
desvio	0,1	0,1	0,3	0,2	0,4	0,3	0,1	0,4	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,5	0,2	0,2
U	n.d.	1,0	3,8	1,5	3,7	3,4	0,6	2,2	2,5	2,5	2,1	1,9	0,6	2,3	n.d.	0,8
desvio		0,1	1,2	0,1	0,7	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,0	0,1
Zn	n.d.	14	27	33	37	28	n.d.	45	77	72	23	23	24	54	26	23
desvio		1	1	2	2	2		2	4	4	1	1	1	3	1	1

I - Inverno V - Verão n.d. - não determinado

monitoramento. No sistema, de um modo geral, As apresentou pelo menos três pontos onde a retenção está sendo mais favorecida que a dispersão, o que deve estar associado aos processos biogeoquímicos e à circulação local. Considerando que o As é um componente sem função positiva junto aos sistemas biológicos, esta sinalização ambiental é importante. Os teores de Zn estiveram sempre abaixo do limite que oferece perigo à biota local (TEL), mostrando baixos valores, os quais devem estar, principalmente envolvidos em processos de bio-sustentabilidade, atuando assim, como micro-nutriente.

No Canal de Santos (região do porto), os valores de As atingiram 21 mg kg<sup>-1</sup> (7). Os teores de matéria orgânica, além da granulometria fina, contribuem à retenção de metais traço nos sedimentos e portanto, estes dados deveriam ser complementados no estudo atual. Porém, os valores observados de As e Cr em alguns pontos indicam fontes deste material na região que devem ser identificadas e monitoradas.

## 5 CONCLUSÕES

Embora a região de Ubatuba seja caracterizada com tendo baixo impacto antrópico, a exploração imobiliária e o turismo não planejado contribuíram à baixa infra-estrutura de saneamento e à intensa atividade náutica na região. A influência da proximidade do terminal de carga e descarga de petróleo de São Sebastião e da infra-estrutura de saneamento do município vizinho contribui à preocupação com o estabelecimento de dados de base para determinados elementos químicos para subsidiar o biomonitoramento, pois alguns elementos já acusam altos valores de concentração (2,3).

Os processos biogeoquímicos mostram equilíbrio na fase sedimentar para o Zn, o que não é o caso, em determinados pontos do sistema para Cr e As, demonstrando a necessidade de acompanhamento da evolução desses dados, bem como, o reforço dos estudos de suas espécies químicas, com ênfase àquelas mais tóxicas. Foi observado<sup>(1)</sup> que os cifósfomas de *Nausithoe aurea* são habilitados em se nutrir de matéria orgânica dissolvida e que vivem associados ao sedimento calcário, que embora pobre não estão livres de efeitos de poluição por metais-traço. De um modo geral, observa-se que na maioria dos pontos amostrados, os maiores valores de concentração ocorreram no inverno, com algumas exceções, sobretudo nos pontos 5 e 9, os quais devem apresentar passos diferenciados em seus ciclos biogeoquímicos.

Embora os valores obtidos sejam menores que os observados na região do Canal de Santos (região altamente industrializada, intensa atividade portuária e ocupação industrial), a região de Ubatuba deve ser estreitamente monitorada em função das atividades atuais, das projeções futuras de atividades com impacto antrópico e devido aos valores atuais de Cr e As, o que já deve estar atuando junto aos organismos bentônicos e contribuindo aos processos de bioacumulação e restrição da biodiversidade.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STAMPAR, S. N., SILVEIRA, F. L., MORANDINI, A. C. "Variações na estrobilização e na segmentação de pólipos de *Nausithoe aurea* (Cnidaria, Scyphozoa, Coronatae)". In: *Resumos XIV Encontro de Zoologia do Nordeste. A zoologia no desenvolvimento sustentável*. Maceió, Brasil, 2004, 21p.
2. MUNIZ, P., PIRES-VANIN, A.M.S., MARTINS, C.C., MONTONE, R.C., BÍCEGO, M.C. Trace metals and organic compounds in the benthic environment of a subtropical embayment (Ubatuba Bay, Brazil). *Marine Poll. Bulletin*, v. 52, n.9, p.1098-1105, 2006.
3. BURONE, L., MUNIZ, P., PIRES-VANIN, A.M.S., RODRIGUES, M. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern-Brazil). *Anais Academia Brasileira de Ciências*, v.75, n.1, p. 77-90, 2003.
4. LARIZZATI, F. E., FAVARO, D. I. T., MOREIRA, S. R. D., MAZZILLI, B. P., PIOVANO, E. L. Multielemental Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates Using 210 Pb Dating Method at Laguna Del Plata, Cordoba, Argentina. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.249, n.1, p. 263-268, 2001.
5. CCME - Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables- <http://www.ec.gc.ca/ceaq-rcqe/English/ceaq/sediment/default.cfm>, June, 2007
6. TAYLOR, S.R., MC LENNAN, S.M. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. BLACKWELL SCIENTIFIC, PALO ALTO, CA., p. 25-27, 1985.
7. SIQUEIRA, G.W., LIMA, W. N., MENDES, A. S., APRILE, F. M., BRAGA, E. S., MAHÍQUES, M. M. Evolução do impacto ambiental causado por matéria orgânica, mercúrio e arsênio nos sedimentos de fundo do sistema estuarino de Santos. *Geochim. Brasil.*, v.18, n.1, p.54-63, 2004.