

ESPECIAÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS NA BACIA ALTO DO PARANAPANEMA EM SÃO PAULO.

Bonne Hernández R., Oliveira E, Pannia Espósito B.

Universidade de São Paulo. Instituto de Química. Av Lineu Prestes 748 - s. 1265. CEP: 05508-000.
São Paulo – SP, Brasil. Fone: 55-11-3091 2181. Fax: 55-11-3815 5579. raul@iq.usp.br

Resumo- O presente estudos mostra que metais como Pb, Hg, Cd, têm mostrado desconformidade com os regulamentos ambientais brasileiros (CETESB, 2006), na bacia Alto do Paranapanema em São Paulo, tanto nos sedimentos como na coluna líquida. Adicionalmente nesta última matriz temos desconformidades dos metais Cr, Mn e Ni. Nas águas os metais encontram-se basicamente como partículas e em menor proporção como metais lábeis. Nos sedimentos: os metais aparecem principalmente como intercambiáveis (FI), ligados a carbonatos (FII) e ligados a óxidos de manganês e ferro (FIII); e em menor proporção ligados a matéria orgânica (FIV) e como silicatos (FV). Essa distribuição de metais em principio sugere possíveis trocas entre o sedimento e a coluna líquida. Adicionalmente, o nível de contaminação nessa bacia é de baixo para médio, conforme a avaliação de relevantes índices geoquímicos. Esses resultados constituem um avanço para o gerenciamento de metais nesses sistemas aquáticos.

Palavras-chave: Metais, Especiação, RAC, FE, Igeo

Área do Conhecimento: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA-Química

Introdução

A especiação química de metais no ambiente é crucial para prever a biodisponibilidade, toxicidade e distribuição de contaminantes, e para planejar programas de remediação (Wilken, 1998).

Segundo dados oficiais (CETESB, 2006), na bacia Alto do Paranapanema (ALPA) em São Paulo, as concentrações totais de alguns metais têm mostrado desconformidades (CETESB, 2006 e Tomazelli and Martinelli 2003). Além disso, vários eventos toxicológicos têm acontecido, sem ter uma explicação satisfatória (CETESB, 2006). Ao mesmo tempo o conhecimento da forma química em que ocorrem esses metais não tem sido estudado nessa localidade. Uma hipótese, ao respeito, obviamente está relacionada com o comportamento dos metais nesses ecossistemas aquáticos. Precisamente, o presente trabalho teve como objetivo determinar metais nos sistema aquático de ALPA e avaliar o potencial toxicológico desses elementos, mediante cálculos de relevantes índices geoquímicos.

Metodologia

Matérias: todosos reagentes foram grau para análises de traços; membrana de Ester de celulose 0,45 µm e água Milli-Q (Millipore, Brazil).

Amostragem: As coletas foram feitas no período Agosto de 2006 a Abril de 2007, nos rios Itapetinga (Itap), Paranapanema (Para) e no reservatório Jurumirim (Juru), todos pertencentes à bacia

“Alto do Paranapanema”. **Especiação:** Os Metais foram determinados por ICP-OES, logo depois das amostras serem fracionadas (F) conforme o protocolo reportado para águas (Florence & Batley, 1977) e para sedimento (Tessier 1979). Também foram determinados oxigênio dissolvido (OD), pH, dureza, alcalinidade e condutividade. **Determinação da Taxa de Risco ambiental (RAC, siglas do inglês):**

$$RAC (\%) = (F \text{ I e II do Sedimento} / \sum \text{frações do sedimento}) \times 100$$

A RAC consiste em cinco categorias de risco: <0%, nenhum; 1-10%, baixo; 11-30% moderado; 30-50%, alto e >50%, altíssimo (Ghrefat & Yusuf, 2006). Para quantificar a poluição foi usado o “Índice de Geo-acumulação (I_{geo})

$$I_{geo} = \log_2 [C_n(1,5B_n)^{-1}]$$

onde C_n é a concentração medida do metal n na fração fina do sedimento (<63 µm) e B_n é o valor geoquímico de “background” desse metal baseado na composição média dos folhelhos; o fator 1,5 da equação é usado para compensar possíveis variações dos dados de “background” devido a efeitos litogênicos. O I_{geo} consiste de sete graus: 0 ($I_{geo} \leq 0$) não poluído, 1 ($I_{geo} 0-1$) poluído-moderadamente poluído 2 ($I_{geo} 1-2$) moderadamente poluído, 3 ($I_{geo} 2-3$) moderado-altamente poluído, 4 ($I_{geo} 3- 4$) altamente poluído, 5 ($I_{geo} 4-5$) alto-extremamente poluído e 6 ($I_{geo} >5$) extremamente poluído. (Ghrefat & Yusuf, 2006).

Resultados e Discussão

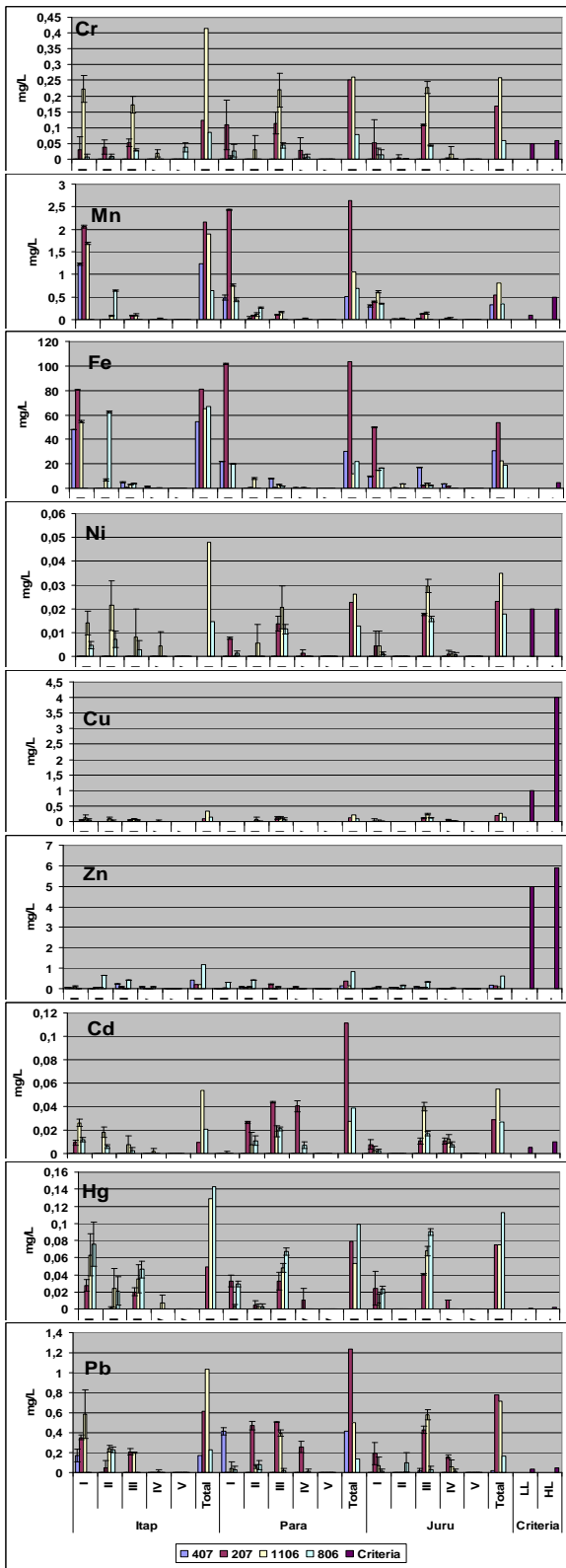


Figura 1: Distribuição de espécies metálicas na coluna Líquida. Agosto, 06 Novembro, 06 (1106), Fevereiro, 07 (207) e Abril, 07(407)

As figuras 1 e 2 indicam que os metais ocorrem basicamente nos sedimentos. Metais como Pb (>

74 mg/kg), Hg (> 0,4 mg/kg), Cd (> 1 mg/kg), têm mostrado desconformidade com os regulado pela CETESB, tanto nos sedimentos como na coluna líquida.

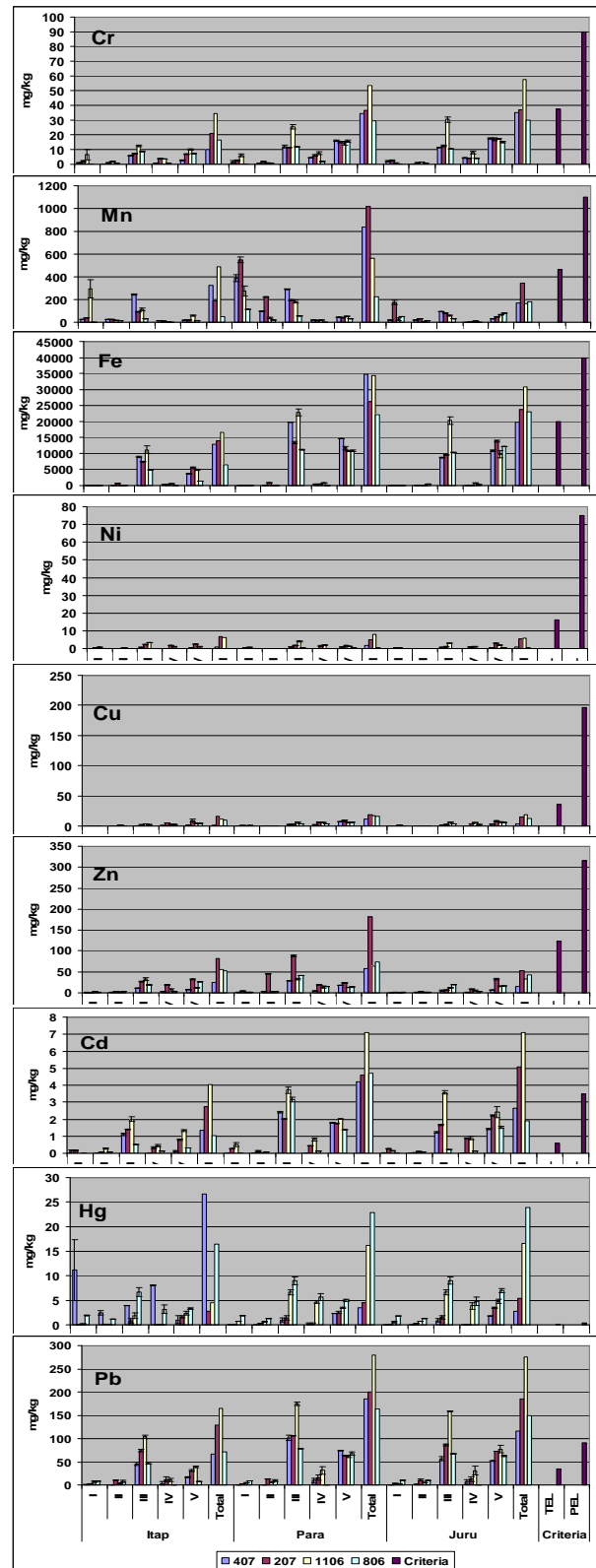


Figura 2: Distribuição de espécies metálicas no sedimento. Agosto, 06 Novembro, 06 (1106), Fevereiro, 07 (207) e Abril, 07(407)

Nesta última, metais como Cr, Mn e Ni. Também estão acima do permitido (CETESB, 2006). O nível de contaminação por ponto de coleta apresenta a seguinte ordem: ITAP ≈ PARA > JURU, o que pode ser uma consequência da atividade antropogênica. Na coluna líquida, sob as condições de pH 6,5–8, OD ≥ mg/L e DT < 30 mg/L, os metais encontram-se basicamente como metais particulados, FI (óxidos, hidróxidos

e/ou ligados a argilas). Ao respeito está bem descrito na literatura, que em essas condições é favorecida a formação da FI e a sedimentação via mecanismos de adsorção e co-precipitação dos mesmos (Buffle & De Vitre, 1994). A seguir ocorrem metais lábeis ou livres, FII (H₂O; OH⁻; Cl⁻; SO₄²⁻; citrato, Cit³⁻; pirofosfato, (P₂O₄)⁵⁻ e/ou outros) e metais não lábeis, FIII.

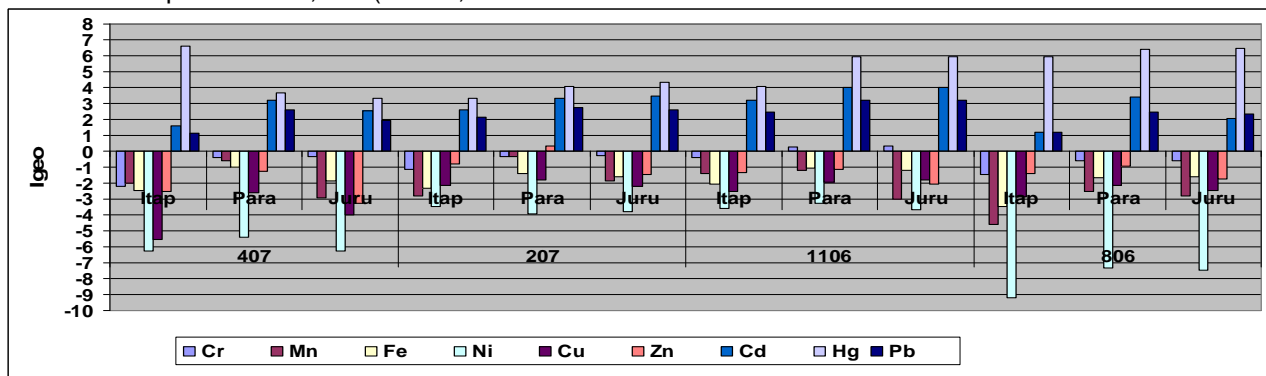


Figura 3: Índices de geoacumulação dos metais por ponta de coleta nas diferentes datas. Agosto, 06 Novembro, 06 (1106), Fevereiro, 07 (207) e Abril, 07(407)

Nos sedimentos: os metais aparecem principalmente como intercambiáveis (FI), ligados a carbonatos (FII) e ligados a óxidos de manganês e ferro (FIII); e em menor proporção ligados a matéria orgânica (FIV) e como silicatos (FV). Essa distribuição também está muito associada às características oxidantes dessas águas OD > 8. No entanto, o caráter levemente ácido dos sedimentos pH ≈ 6, eo incremento pontual nos valores de condutividade, junto com outros mecanismos mecânicos podem estar favorecendo a re-dissolução e re-suspensão de certas quantidades de metais dos sedimentos. (Buffle & De Vitre, 1994).

O cálculo do índice geoquímico (Igeo, figura 3) confirmou que os metais Hg, Pb e Cd têm uma origem antropogênica, com valores de Igeo > 3, o qual indica que os pontos de coletas estudados estão poluídos com esses metais. Já o risco de danos ambientais no sistema aquático da bacia ALPA, devido à presença dos metais estudados, é de nível baixo para médio, de acordo com a Taxa de Risco Ambiental (RAC 10-30%). Porém, o Mn, com uma origem natural, apresentou um alto risco ambiental (RAC > 30%), figura 4. Os resultados obtidos poderiam estar parcialmente associados com a ocorrência de eventos toxicológicos avaliados pelo nosso laboratório (dados não apresentados) e por outros reportados (CETESB, 2006).

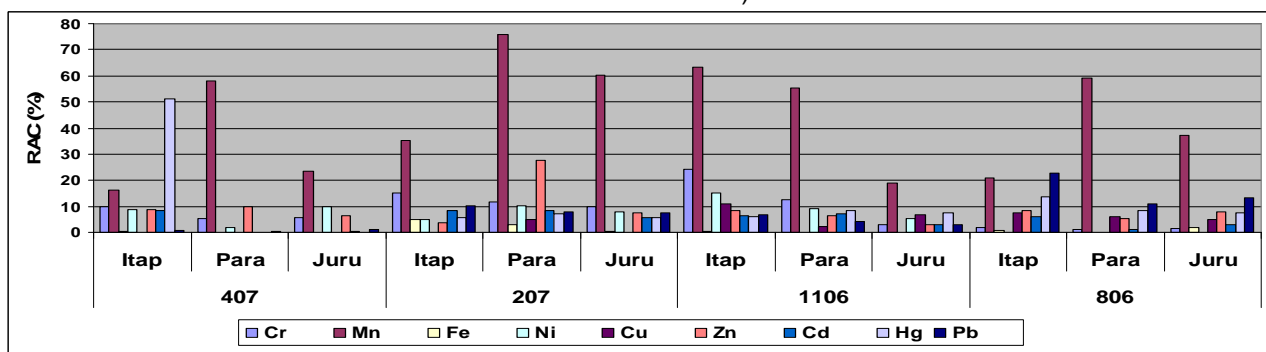


Figura 4: Taxa de risco dos metais, distribuídos por ponto de coleta nas diferentes datas. Agosto, 06 Novembro, 06 (1106), Fevereiro, 07 (207) e Abril, 07(407)

Conclusão

Os metais na bacia Altos do Paranapanema, excetuando o Hg, Cd e Pb, têm uma origem basicamente natural, e mostraram uma tendência ao equilíbrio entre os sedimentos e a coluna líquida. Adicionalmente apresentaram moderados

riscos para vida aquática desses ecossistemas. Toda essa informação poderá auxiliar as autoridades regulatórias do estado de São Paulo.

Agradecimentos

FAPESP (processo 06/00001-03), CNPq.

Referências

- Buffle, J. & De Vitre, R.R. Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems. Lewis Publishers, Boca Raton. pp 385. 1994.

-CETESB, Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo (<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/relatorios.a> sp; 2000 a 2005. Acesso em 15 dez 2006).

-Florence, T. M.; Batley, G. E. Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc. *Talanta* 24, 151-158, 1977.

-Ghrefat, H.; Yusuf.N. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan. *Chemosphere* 65, 2114–2121. 2006

-Tessier A, Campbell PGC, Bisson M Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51, 844–851. 1979

-Tomazelli AC, Martinelli LA. Heavy metals in six Brazilian watersheds: Levels of contamination in the state of São Paulo. *J Phys IV* 107, 1305–1308. 2003.

-Wilken R.D. Speciation of chemical elements in the environment. In: Schüürmann G, Markert B. *Ecotoxicology*. Wiley. New York. pp. 223-235. 1998