

GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DO RIO GUAMÁ E DOS PRINCIPAIS CANAIS DE DRENAGEM DE BELÉM, PARÁ, BRASIL.

Fernanda NASCIMENTO¹, Norbert FENZL²

RESUMO — As concentrações de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb nas diferentes fases do ambiente sedimentar (trocável, orgânica, redutível e residual) são analisadas nos sedimentos de fundo dos canais de drenagem mais importantes de Belém - Quintino, Tamandaré, Reduto e Una - e no rio Guamá. Os resultados mostram que a maioria dos metais associa-se preferencialmente à fase residual no rio Guamá e às fases redutível e residual, no caso dos canais. De um modo geral, os metais Fe, Zn e Pb se associam geralmente à fração redutível, enquanto Cu, Cr, Mn, Co e Ni mostram-se relacionados à fração residual.

Palavras-chave: metais pesados; fases geoquímicas; sedimento de fundo; rio Guamá.

Geochemistry of Heavy Metals in Sediments of the Guama River and Main Drainage Channels of Belém, Pará, Brazil.

ABSTRACT — The concentrations of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Pb in the main geochemical phases of the sediment (exchangeable, bound to organic matter, bound to Fe-Mn oxides, and residual) were studied in the bottom sediments of the Guamá river and the drainage channels (Tamandaré, Quintino, Reduto, and Una) of Belém, Pará. The concentrations of metals in the bottom sediments of the Guamá river showed to be associated mainly to residual phase, whereas in the channels they are linked to Fe-Mn oxides and residual phase. Generally, in the analyzed sediments, the groups of metals Fe, Zn, Pb are showing association with the Fe-Mn oxides phase, and Cu, Cr, Mn, Co, Ni with residual phase.

Key-words: heavy metals; geochemical phases; bottom sediments; Guamá river.

INTRODUÇÃO

Belém, a capital do Estado do Pará, situa-se às margens do rio Guamá e da baía do Guajará, a uma altitude em média 15 m acima do nível do mar. Cerca de 60% do território compreendido pelo Município de Belém é formado por baías, rios, “furos” e igarapés, que são influenciados diariamente pelas marés.

Os igarapés Quintino, Tamandaré, Reduto e Una são atualmente os principais canais de drenagem da maioria dos efluentes líquidos produzidos por uma população de cerca de um milhão de habitantes. O rio

Guamá localiza-se ao sul da cidade, onde se encontra com os rios Acará e Moju, formando a baía do Guajará. Como referência dos valores de *background*, coletou-se uma amostra na margem do rio contígua a UFPA, a 6 km a montante dessa confluência (Fig. 1).

O objetivo do trabalho é determinar, através da análise sequencial modificada de TESSIER *et al.* (1979), os metais de transição Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb das fases geoquímicas às quais são preferencialmente associados em ambientes aquáticos, (a) trocável, (b) orgânica, (c) redutível e (d) residual.

¹ Pos-Grad. Centro de Geociências/UFPA, PA.

² Prof. Pesq. - Centro de Geociências/UFPA, PA - Campus Universitário do Guamá Caixa Postal 1611, CEP 66075-110, Belém - Pará.

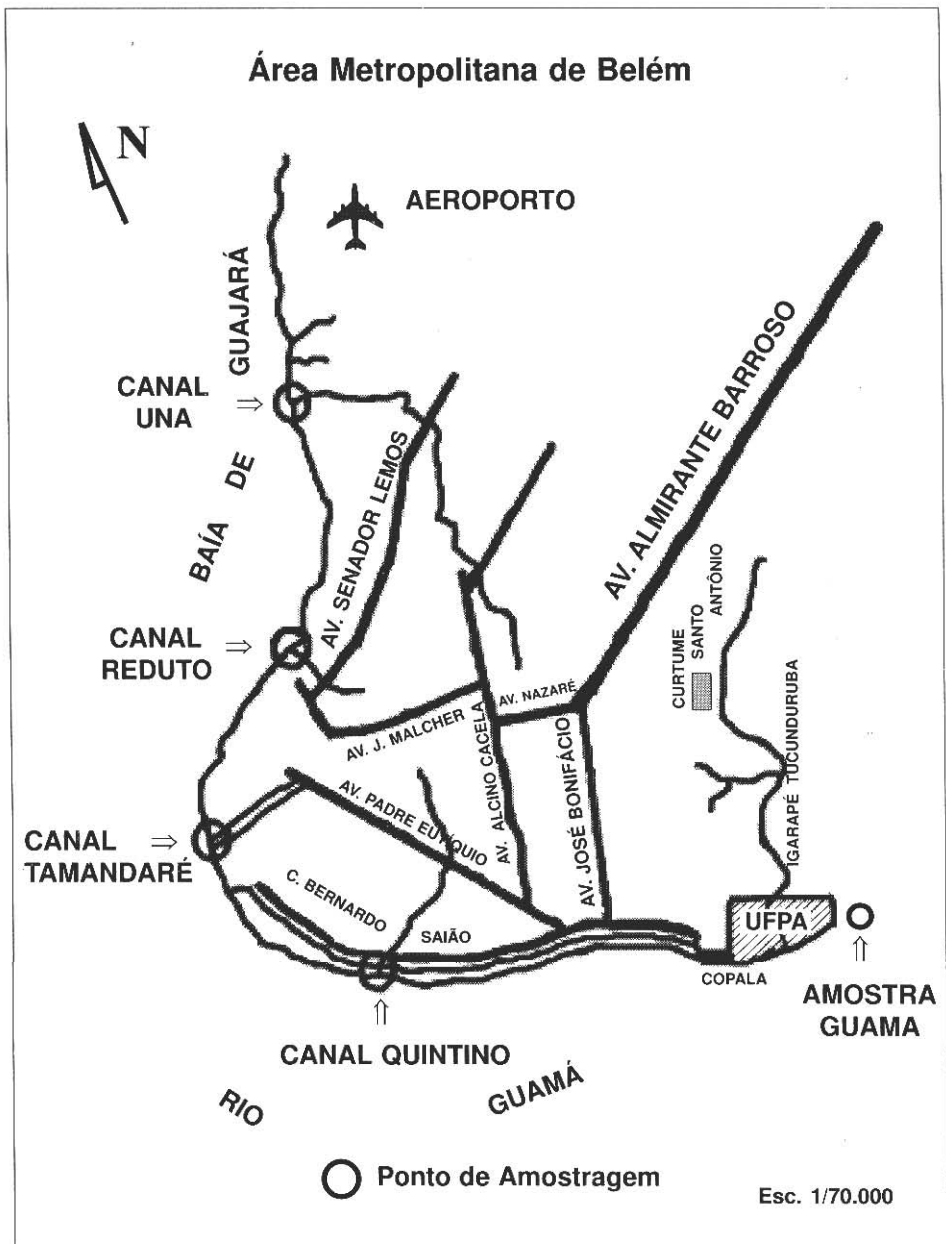


Figura 1. Localização da área do trabalho

A associação dos metais a estas fases permite deduzir as diversas formas iônicas, as quantidades disponíveis e os meios de transporte dos metais. Um dos objetivos básicos da análise seletiva é de identificar os íons metálicos de origem antropogênica potencialmente tóxicos disponíveis no ambiente (GIBBS, 1977; TESSIER *et al.*, 1979; SOUZA, 1986; LACERDA *et al.*, 1989; OVALLE *et al.*, 1989; JORDÃO *et al.*, 1990; LACERDA *et al.*, 1990).

METODOLOGIA

COLETA

Os sedimentos de fundo foram coletados nos quatro principais canais de drenagem Quintino, Tamandaré, Reduto e Una, e no rio Guamá, durante o período de menor precipitação (agosto/1993) e no final deste período (novembro/1993) (Fig. 1).

Cerca de 6 kg de amostra de sedimentos foram tiradas nos primeiros 10 cm a partir da superfície, em seguida armazenadas em frascos de vidro, protegidas de iluminação, e conservadas a temperatura de -4°C até o laboratório. No laboratório as amostras foram armazenadas a -25°C.

TRATAMENTO

No laboratório as amostras foram submetidas aos seguintes tratamentos:

- homogeneização a úmido;
- peneiramento à fracção <40µm, em peneira de aço inoxidável (DIN 4188);
- desidratação por liofilização; e,
- desagregação em gral de porcelana.

ANÁLISE

Para a determinação de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb utilizou-se o método da análise seqüencial modificado de TESSIER *et al.* (1979), que consiste em extrair com seletividade, através de reagentes apropriados, os elementos que possuem afinidade com as seguintes fases do ambiente sedimentar:

- a fase trocável, que compreende os metais adsorvidos nos argilo-minerais, óxidos hidratados de manganês e ferro, ácidos húmicos (mudanças na composição iônica das águas estuarinas, provocam a remobilização destes metais);
- a fase orgânica, que agrupa os metais ligados à matéria orgânica e aos sulfetos (sob condições oxidantes ocorre a degradação da matéria orgânica e, conseqüentemente, os metais traço são removidos para a solução);
- a fase carbonato, que engloba os metais ligados aos carbonatos (em pH alcalinos, os metais podem co-precipitar com carbonatos);
- a fase redutível, que reúne os metais ligados aos óxidos de Fe e Mn (os óxidos de Fe e Mn são termodinamicamente instáveis sob condições anóxicas, e são excelentes capturadores de metais traços); e,
- a fase residual, que compreende os metais da estrutura mineral (é pouco provável a liberação destes metais num tempo razoável, sob condições naturais).

Assim, as quatro primeiras fases compreendem os metais potencialmente disponíveis no ambiente.

Foram identificadas quatro fases,

exceto aquela dos metais ligados aos carbonatos, devido às baixas concentrações ou ausência de carbonatos nos sedimentos analisados. As extrações seletivas seguiram o esquema abaixo:

a) cátions trocáveis:

Em 1g de sedimento seco foram adicionados 20 ml de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1N (pH 7), seguindo-se uma agitação durante 2 h.

b) cátions ligados à matéria orgânica e aos sulfetos:

Ao resíduo de (a) foram adicionados 16 ml de H_2O_2 30% + HNO_3 0,02M (5v+3v), ajustado a pH 2. Seguindo-se uma agitação contínua por 5 h e, posteriormente, um aquecimento a 98°C.

c) cátions ligados aos óxidos e hidróxidos de Mn e Fe:

Ao resíduo de (b) adicionaram-se 35 ml de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,1N + CH_3COOH (25v+v), que foram agitados durante 4 h e

posteriormente aquecidos a 98°C por 1 h.

Para cada extração (a) e (b), adicionaram-se 10 ml de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 3,5M, os quais foram submetidos a 1 h de agitação. O resíduo foi primeiro separado por centrifugação a 3000 rpm/10 min e depois, por filtração em Whatman 41.

d) cátions da estrutura mineral:

O resíduo do (c) foi digerido em 12 ml da mistura HF+HClO₄ (5v+v), de acordo com o procedimento para análise de metal total.

Para essa análise utilizaram-se tubos de polietileno próprios para centrífuga e aquecimento, com todos os metais determinados pelo método da absorção atômica, no aparelho FMD4 ZEISS.

RESULTADOS

A extração seletiva dos metais das amostras dos canais e do rio Guamá apresenta os seguintes resultados (Tab. 1).

Tabela 1. Concentração média dos metais de transição (em mg. kg⁻¹) nas fases geoquímicas dos sedimentos de fundo dos canais de drenagem e do rio Guamá, Belém (PA).

Fases	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
<i>Trocável</i>								
Canais	1,00	45,0	nd	4,31	3,88	3,32	42,2	15,8
Rio Guamá	1,00	192	nd	0,17	3,64	1,00	2,61	1,00
<i>Oxidável</i>								
Canais	5,13	8,35	nd	8,21	0,86	16,9	40,6	5,13
Rio Guamá	1,00	24,3	nd	6,23	0,87	1,00	2,31	5,14
<i>Redutível</i>								
Canais	1,74	22,0	0,71	23,8	0,5	10,9	154	71,9
Rio Guamá	12,1	162	0,96	12,1	0,44	1,00	31,6	1,00
<i>Residual</i>								
Canais	21,5	32,3	0,27	26,4	31,3	16,5	45,6	29,7
Rio Guamá	29,5	136	0,55	29,5	33,4	6,7	48,3	34,5

nd- não detectado

Do total de cromo analisado, nos canais 73,71% ocorrem associados à fase residual e 17,59% à oxidável. No rio Guamá, praticamente todo o Cr se relaciona à fase residual, com 90% da concentração total, e os outros 10% se distribuem de forma semelhante dentre as demais fases (Fig. 2).

O manganês relaciona-se preferencialmente à fase trocável. Da concentração total analisada nos canais, 41,80% e 37,39% no rio Guamá pertencem a esta fase. As fases redutível e residual são as próximas formas às quais o Mn ocorre relacionado. Nos canais, 20,46% na fase redutível e 29,99% na fase residual. No rio Guamá, 31,49% pertencem à fase redutível e 26,39% à fase residual (Fig. 2).

O ferro é ligado exclusivamente às fases redutível (com 72,86% no caso dos canais e 63,72% no rio Guamá) e residual, com 27,14% nos canais e 36,28%, no rio Guamá (Fig. 2).

Nos sedimentos dos canais, o cobalto não se encontra predominantemente associado à uma única fase. Do total, 42,1% relaciona-se à fase residual e 37,92% à fase redutível. No rio Guamá ocorre uma certa preferência à fase residual, com 61,46% e à fase redutível, com 25,21% (Fig. 2).

A distribuição do níquel é muito parecida entre os canais e o rio. Ele predomina na fase residual, com 85,67% da concentração total nos canais e com 87,09%, no caso do rio Guamá. A próxima forma de ocorrência é na fase trocável, com 10,61% nos canais e 9,48%, no rio Guamá (Fig. 3).

Entre os elementos analisados, o cobre mostrou uma distribuição relativamente mais equilibrada entre as diversas fases dos sedimentos dos canais, com 35,46% na fase oxidável, 34,54% na fase residual e 23,04% na fase redutível. Por outro lado, no rio Guamá, o Cu ocorre predominantemente associado à fase residual, com 73,63% do total e nas demais distribui-se de forma homogênea (Fig. 3).

Nos sedimentos dos canais, o zinco associa-se predominantemente à fase redutível, com 54,57% da concentração total. No restante das fases, o Zn é distribuído de maneira relativamente homogênea. No rio Guamá, o Zn relaciona-se preferencialmente às fases residual, com 56,94% e a redutível com 37,26% da concentração total (Fig. 3).

O chumbo demonstra uma tendência semelhante ao Zn. Nos sedimentos dos canais, ele se relaciona basicamente à fase redutível (58,67% da concentração total). A fase residual contém 24,21% de todo o chumbo analisado. No rio Guamá, praticamente todo o chumbo está associado à fase residual, somando 83,66% da concentração total (Fig. 3).

Finalmente, o manganês que está preferencialmente relacionado à fase residual tanto nos canais (74%) como no rio Guamá (68%).

DISCUSSÃO

De acordo com os resultados obtidos, a distribuição dos metais nas fases geoquímicas dos sedimentos analisados é a seguinte:

(a) nos canais, a maioria se associa

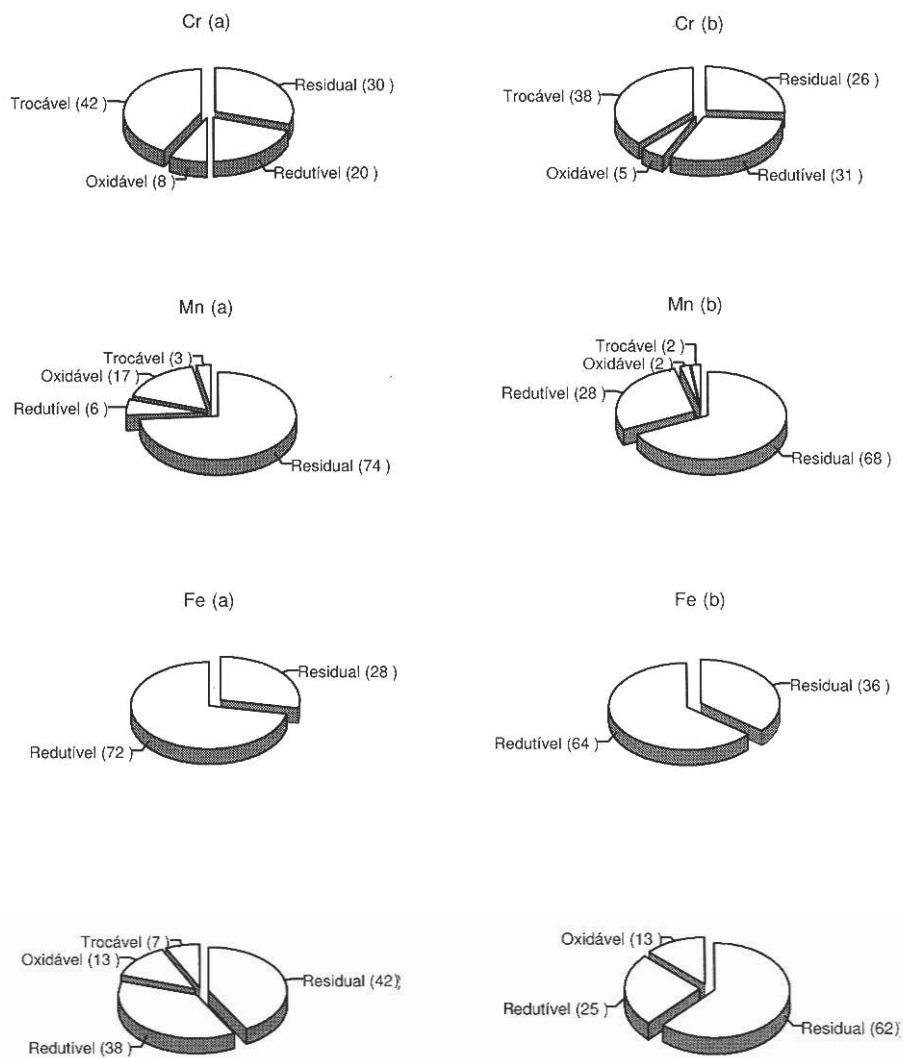


Figura 2. Distribuição de metais (Cr, Mn, Fe e Co) nas diversas fases geoquímicas dos sedimentos dos canais de Belém (a) e do rio Guamá (b). Entre parenteses valores percentuais.

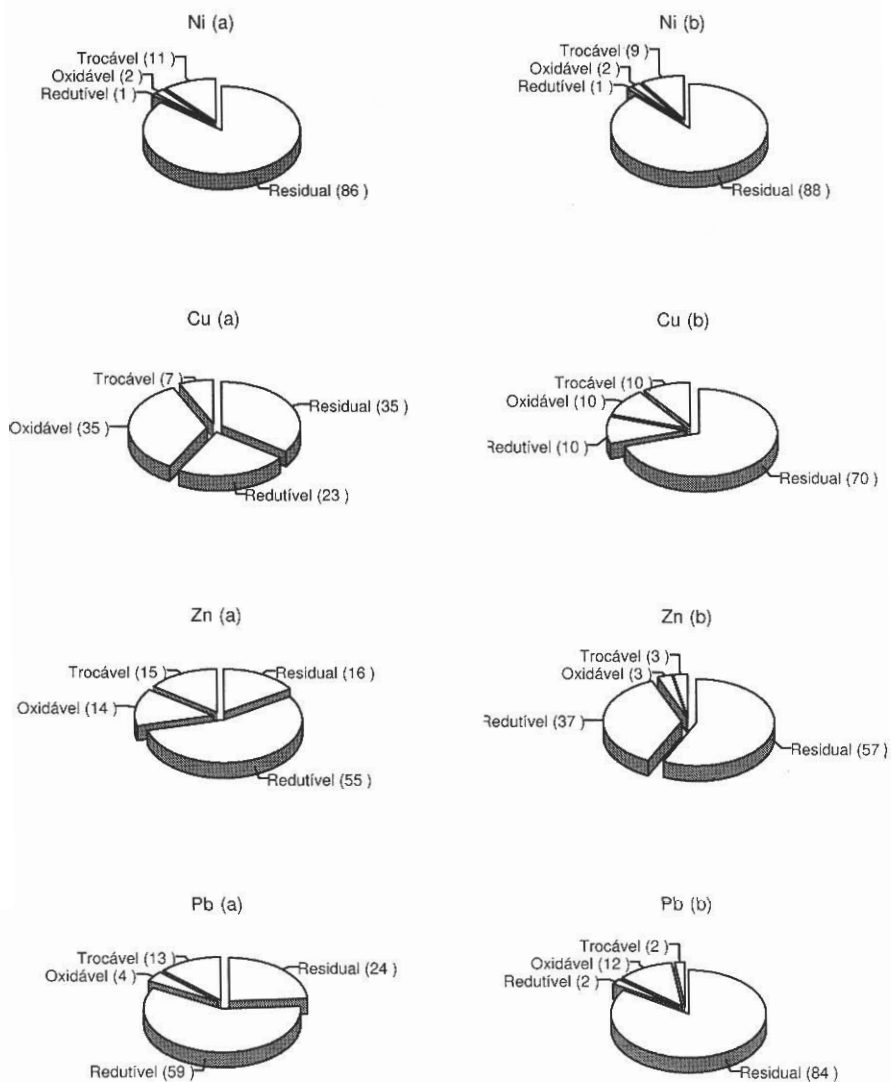


Figura 3. Distribuição de metais (Ni, Cu, Zn e Pb) nas diversas fases geoquímicas dos canais de Belém (a) e do rio Guamá (b). Entre parênteses valores percentuais.

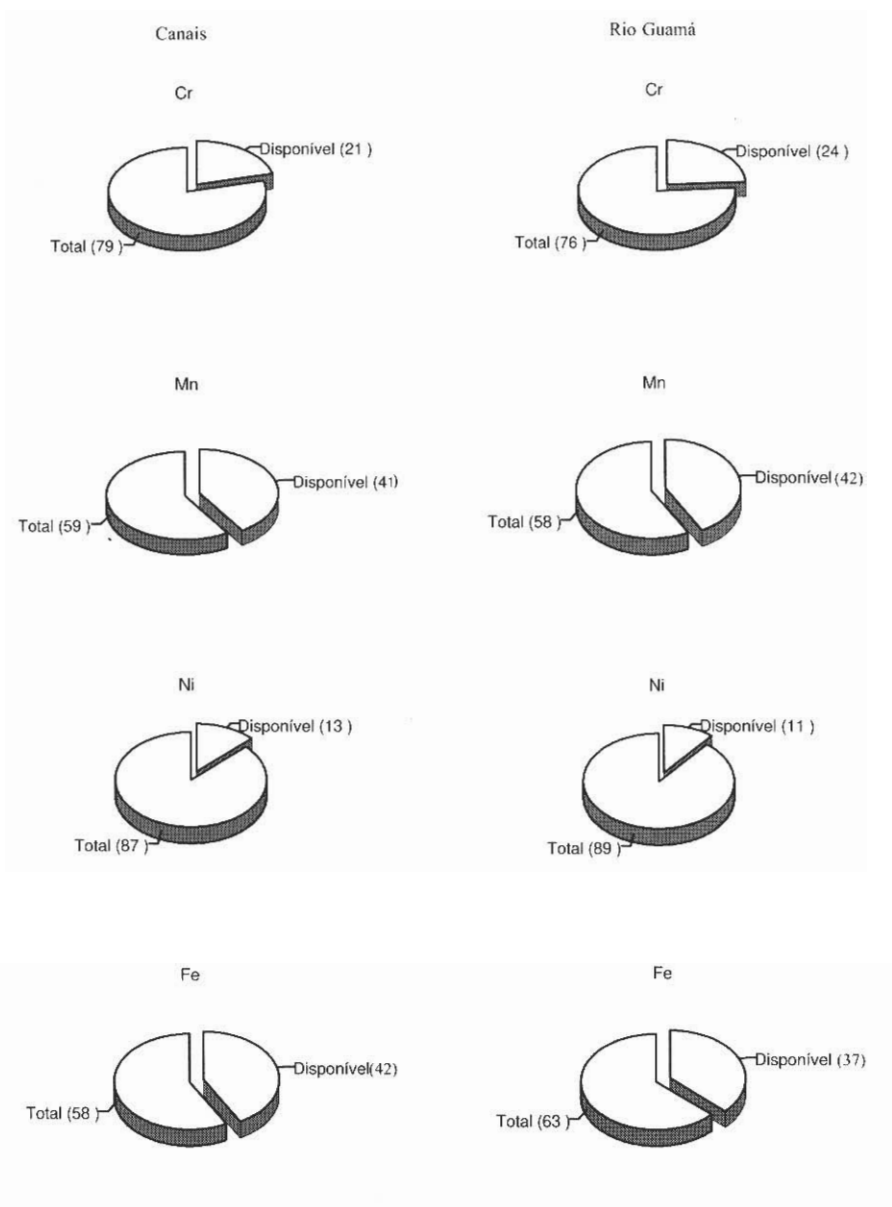


Figura 4a. Distribuição proporcional de metais traço nas frações total e disponível dos sedimentos dos canais e do rio Guamá. Entre parênteses valores percentuais.

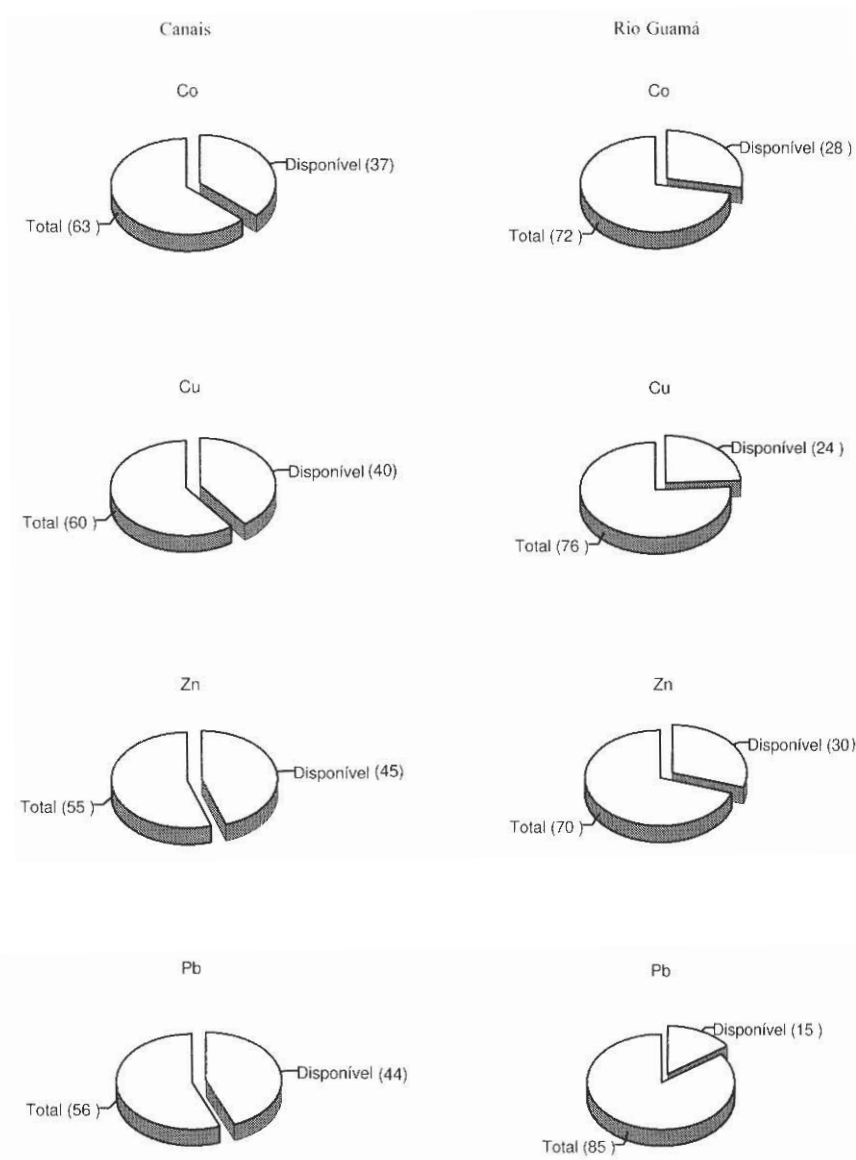


Figura 4b. Distribuição proporcional de metais traço nas frações total e disponível dos sedimentos dos canais e do rio Guamá. Entre parênteses valores percentuais.

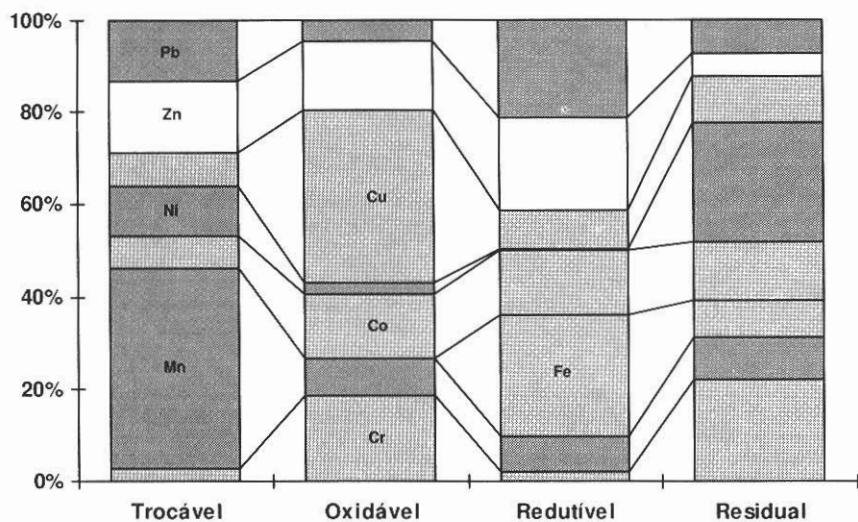


Figura 5a. Distribuição média de metais nas fases geoquímicas dos sedimentos dos canais de Belém.

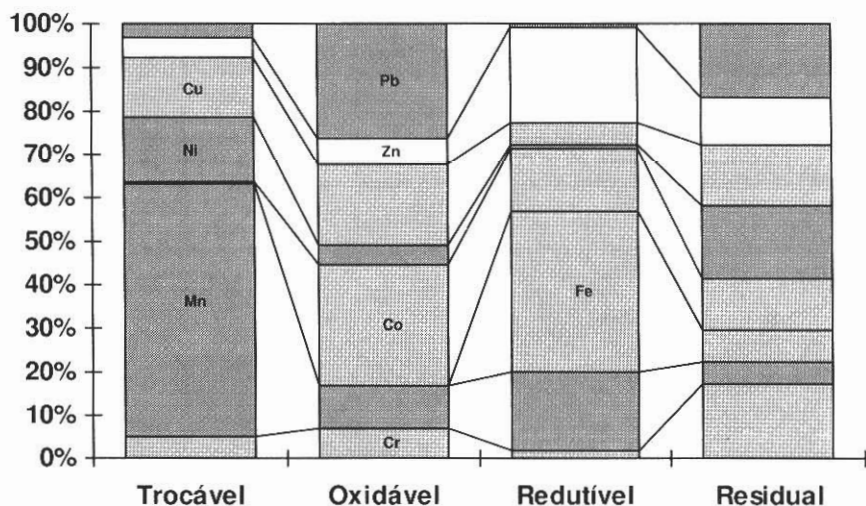


Figura 5b. Distribuição média de metais nas fases geoquímicas dos sedimentos do rio Guamá.

preferencialmente às fases redutível e residual e;

(b) no rio Guamá, a preferência é sobretudo à fase residual.

A dominância da fase residual, indica que os metais são transportados preferencialmente associados a partículas cristalinas (CHESTER & STONER, 1975; GIBBS, 1977; TESSIER *et al.*, 1979; LACERDA *et al.*, 1989; LACERDA *et al.*, 1990), refletindo uma contribuição geoquímica proveniente principalmente do intemperismo das rochas e dos solos locais.

Analisando-se a disponibilidade desses metais entre as amostras dos canais e as do rio Guamá, observa-se a seguinte distribuição (Figs 4a, 4b):

(1) o Cr, Mn, Ni e o Fe das frações disponível e total mostram praticamente a mesma proporção tanto nos canais como no rio Guamá e;

(2) o Co, Cu, Zn e o Pb da fração disponível são proporcionalmente maiores nos canais.

A distribuição dos metais caracteriza-se pela diferente ordem de proporção nos sedimentos dos canais e do rio Guamá, com um único ponto em comum (Figs. 5a, 5b):

(a) o manganês predomina na fase trocável;

(b) o ferro na fase redutível; e,

(c) o cromo, na fase residual.

De um modo geral, existe uma afinidade do Fe, Zn e Pb pela fase redutível e de Cu, Cr, Mn, Co e Ni, pela residual. Estas relações foram observadas em outras regiões estuarinas (GIBBS, 1977; TESSIER *et al.*, 1979; JORDÃO *et al.*,

1990; OVALLE *et al.*, 1990).

Bibliografia citada

- CHESTER, R.; STONER, J.H. 1975. Trace elements in sediments from the Lower Severn estuary and Bristol channel. *Marine Pollution Bulletin*, 6(6):92-96.
- GIBBS, R.J. 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geological Society of America Bulletin*, (88): 829-843.
- JORDÃO, C.P.; PEREIRA, J.L.; GOUVEIA, L.C.; PEREIRA, J.C.; BRUNE, W. 1990. Contaminação de sedimentos fluviais por metais pesados nas proximidades de uma indústria metalúrgica em Minas Gerais. *Geochim. Brasil.*, 4(1):9-15.
- KRAUSKOPF, K.B. 1980. *Introduction to geochemistry*. New York, St. Louis, San Francisco. McGraw-Hill, 358p.
- LACERDA, L.D.; DE PAULA, F.C.F.; OVALLE, A.R.C.; PFEIFFER, W.C.; MALM, O. 1990. Trace metals in fluvial sediments of the Madeira river watershed, Amazon, Brasil. *The Science of the Total Environment*, 97/98:525-530.
- LACERDA, L.D.; SOUZA, C.M.M.; PESTANA, M.H.D. 1989. Trace metals geochemical associations in sediments of a non-contaminated estuary. *Ciência e Cultura*, 41(3):301-304.
- OVALLE, A.R.C.; BARROSO, L.V.; DE PAULA, F.C.F.; ABRÃO, J.J. 1989. Geoquímica de metais pesados nos sedimentos fluviais do sistema lagunar de Maricá-Guarapina, Rio de Janeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 2., Rio de Janeiro, 1989. *Anais*. Rio de Janeiro, SBGq., p.351-356.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.G.; BISSON, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51 (17):844-851.