

CARACTERIZAÇÃO DE SEDIMENTOS RECENTES DO ESTUÁRIO DO RIO PARAÍBA DO SUL POR MEV/EDS

Barbosa, L.R.¹; Oliveira, M.L.²; Miguens, F.C.³; Carvalho, C.E.V.⁴

¹UENF/ Laboratório de Biologia Celular e Tecidual, laisrodrigues01@hotmail.com

²UENF/ Laboratório de Ciências Químicas, martha_o@hotmail.com

³UENF/ Laboratório de Biologia Celular e Tecidual, flavio_miguens@yahoo.com.br

⁴UENF/ Laboratório de Ciências Ambientais, carlos.carvalho@zmt-bremen.de

Resumo: A bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul está localizada na região mais industrializada do Brasil. A intensa atividade humana ocorrida nas últimas décadas tem alterado significativamente as características dos sedimentos e da vida marinha nas águas estuarinas e costeiras. O crescimento das cidades e o desenvolvimento industrial levaram a um grande aumento de resíduos gerados por essas atividades. A agregação de partículas é o principal caminho para formação e transformação de material orgânico e inorgânico nos oceanos, bem como, em outros ecossistemas aquáticos. Neste trabalho foram analisadas morfologia e morfometria dos sedimentos estuarinos do Rio Paraíba do Sul por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a composição e distribuição dos elementos por espectrometria por energia dispersiva de raios-X (EDS). Grãos de sedimentos se apresentaram como partículas e agregados, morfologicamente heterogêneos. Argilominerais (aluminosilicatos) foram predominantes nos grãos e fragmentos biológicos também foram encontrados. Metais pesados tem sido identificados como elementos traço, principalmente em nanopartículas (< 1µm).

Palavras-chave: morfologia, morfometria, elementos-traço, metais pesados, microanálise de raios-X,

Área de conhecimento: Geociências

Introdução

O Rio Paraíba do Sul percorre uma extensão aproximada de 1.145 km e apresenta uma bacia de drenagem de cerca de 55.400 km². Ele atravessa os mais industrializados estados do Brasil: Rio de Janeiro e São Paulo (www.ana.gov.br).

A considerável expansão demográfica e o intenso e diversificado desenvolvimento industrial ocorridos nas últimas décadas na Região Sudeste, refletem-se na qualidade das águas do rio Paraíba. (www.feema.rj.gov.br).

Estudos feitos em outras bacias hidrográficas mostram que é possível relacionar as características químicas e morfológicas dos sedimentos tanto com os processos de arraste e sedimentação

naturais como verificar a contaminação provocada pelas atividades humanas (ARAÚJO *et al.*, 2002; PAIVA *et al.*, 1997; PINHEIRO & SIGOLO, 2006).

A microscopia eletrônica de varredura associada à espectrometria por energia dispersiva de raios-X tem sido preconizada para caracterizar a morfologia e a composição química de sedimentos (Templeton e Knowles, 2009, MIGUENS *et al.*, 2010).

Neste trabalho, foi analisada a morfologia dos grãos - partículas e agregados - e sua distribuição por tamanho nos sedimentos do baixo Rio Paraíba do Sul e seu estuário por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). E foram determinadas composição e distribuição dos elementos nos sedimentos, com ênfase

em metais pesados, analisados por espectrometria por energia dispersiva de raios-X (EDS).

Metodologia

Sedimentos dos primeiros 3cm de leito do Rio Paraíba do Sul foram coletados na parte inferior e estuário, entre a cidade de Campos dos Goytacazes e a foz; onde o uso do solo é dominado por agricultura, principalmente de cana-de-açúcar, pecuária e urbanização.

Um total de 9 sítios de coleta foram amostrados: 2 pontos ao longo do baixo Rio Paraíba do Sul, entre as cidades de Campos dos Goytacazes e São João da Barra; 2 pontos no canal principal do estuário; 2 pontos no canal secundário, 2 pontos na área de mangue e 1 em um lagamar. As amostras foram liofilizadas e a fração $\leq 63\mu\text{m}$ separada para os estudos por SEM/EDS.

Um 1,00 g da fração $\leq 63 \mu\text{m}$ de sedimento liofilizado acondicionados em tubos de ensaio virgens – tipo Eppendorf / 2,5 ml / Sigma ou similar – foram mantidos em dessecador exclusivo. Sub-alíquotas de 250 μg foram analisadas por SEM/EDS, de acordo com as seguintes estratégias: a caracterização morfológica e morfométrica de sedimento foi realizada em sub-alíquota aderida em suporte de alumínio virgem - tratados com clorofórmio 100% em ultra-som durante 15 minutos e, subsequentemente, água deionizada em ultra-som durante 15 minutos - com fita adesiva de carbono dupla-face e coberta com uma camada de carbono (C) (Bozzolla & Russell, 1999). Dados morfológicos foram obtidos em imagens de elétrons secundários (SE) e elétrons retro-

espalhados (BSD). Foram feitas medidas dos maiores eixos das partículas e/ou agregados encontrados e gerados histogramas de distribuição dos maiores eixos.

A microscopia analítica (Microanálise Raios-X - espectroscopia por energia dispersiva de elétrons (SEM/EDS) – foi realizada em sub-alíquotas de 100 μg que foram aderidas em suportes de alumínio com fita adesiva de carbono dupla-face e cobertas com camada de carbono (Goodhew *et al.*, 2001); sendo analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura ZEISS EVO 40 acoplado a sistema de microanálise de Raios-X IXFR com detector de Si/Li, operando a 25 KV, 1024 canais, resolução de 125 eV, a 8,5 mm de distância de trabalho, com correção ZAF. Foram gerados espectros de composição elementar e mapas de distribuição de elementos do sedimento.

Resultados

A análise de sedimentos do estuário do rio Paraíba do Sul revelou grãos morfológicamente distribuídos entre partículas e agregados estruturalmente heterogêneos. Partículas apresentaram estruturas irregulares enquanto que os agregados eram amorfos. As dimensões dos grãos de sedimentos variaram de nanométricas ($< 1\mu\text{m}$) a estruturas maiores ($> 20\mu\text{m}$). Fragmentos de origem biológica também foram encontrados nos sedimentos (Figura 1). Em todas as estações de amostragem argilominerais (aluminossilicatos) eram predominantes no sedimento, tendo O, Al e Si como principais elementos e K, Mg e Fe como minoritários, e grande variedade de metais traço (Figura 1). Argilominerais

ocorreram como agregados e partículas. Partículas ($< 20\mu\text{m}$) foram frequentemente observadas imersas nesses agregados. Óxidos de Fe e Ti foram determinados, principalmente, como micropartículas. Metais pesados foram identificados nos sedimentos em

micro e macropartículas (Figura 2). Preliminarmente, análises morfométricas revelam a frequência de distribuição de partículas e agregados em relação aos seus maiores eixos (Histograma 1).

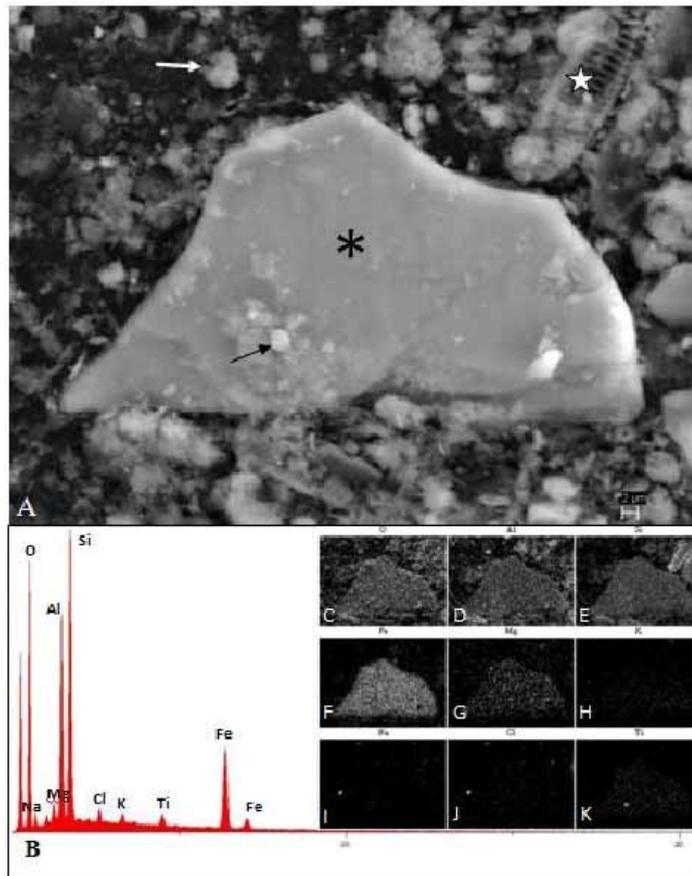


Figura 1: A - Imagem de elétrons secundários. Nota-se grande partícula facetada (*) com pequenos agregados aderidos (seta preta). Lateralmente, muitos agregados (seta branca) e fragmentos de origem biológica (estrela). B - Espectro de raios-X mostrando O, Al, Si e Fe como elementos majoritários e Mg, K, Na, Cl e Ti como elementos minoritários. C - Mapas de distribuição dos elementos revelam a predominância de aluminossilicatos (C, D e E); presença de óxido de titânio (seta preta, K) inserido na grande partícula (*).

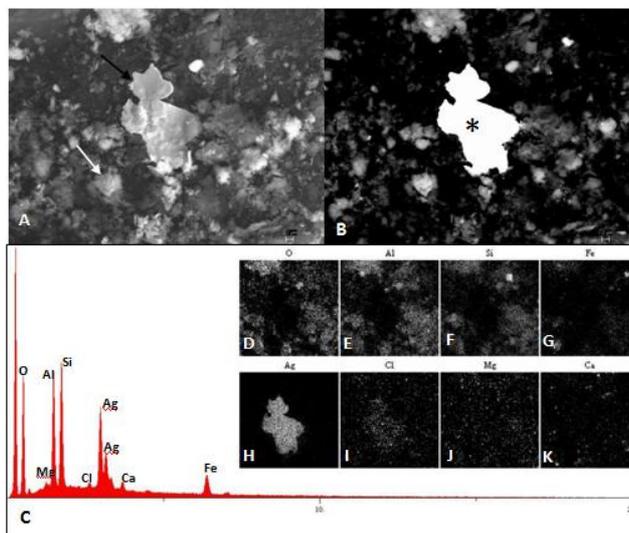
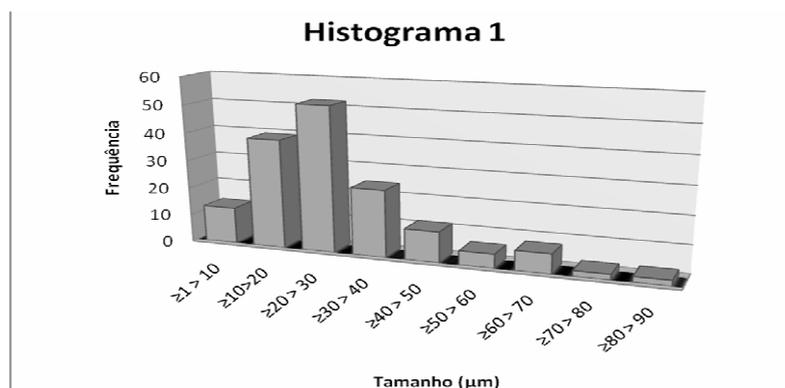


Figura 2: A - Imagem de elétrons secundários. É possível notar partículas grandes com agregados aderidos (seta preta) e diversos agregados distribuídos (seta branca). B - Imagem de elétrons retro-espalhados que, por contraste de número atômico, revela presença de metal pesado nas estruturas mais claras (*). C - Espectro de raios-X mostra O, Al, Si, Fe e Ag como elementos majoritários e Mg, Cl e Ca como elementos minoritários. Mapas de distribuição de O (D), Al (E) e Si (F) indicam a predominância de aluminossilicatos nos sedimentos; Partícula de cloreto de prata – provavelmente resíduo de origem antrópica – tem sua estequiometria sugerida pelos mapas H e I.



Histograma 1: Distribuição das medidas de maiores eixos de partículas e/ou agregados encontrados na foz do canal principal do estuário (ponto 20: 21°36'85" S / 41°51'98" W). Nota-se grande quantidade de componentes com tamanho entre 20 e 30 µm. Agregados maiores que 63 µm em seu maior eixo foram observados nas amostras, não caracterizando um artefato metodológico; e, sim que há um eixo menor na partícula ou agregado menor que 63 µm.

Discussão

A deposição de sedimento e/ou acumulação de partículas essencialmente minerais corresponde à sedimentação. Esta ocorre em meios subaquosos ou subaéreos móveis, sob condições físicas e químicas normais, isto é, muito parecidas com as existentes na superfície terrestre (temperaturas superficiais e pressões atmosféricas). O material depositado, em grande parte, é originário de rochas preexistentes ou formado *in situ* por processos biológicos ou bioquímicos (Suguio, 2003). Isto explica o fato da grande quantidade de argilominerais nos sedimentos, uma vez que a composição da crosta terrestre é abundante em silício, alumínio e ferro.

Estuários são baías semi-fechadas onde a água doce oriunda do continente mistura-se com a água salgada proveniente dos oceanos. Este processo de mistura cria um padrão de circulação que tende a reter o material particulado no estuário (Pritchard, 1955). As características físicas, principalmente, tamanho e densidade dos grãos e a composição química destes grãos são importantes para o padrão de circulação do material particulado no estuário (Gross, 1978). A morfometria dos grãos de sedimentos estuarinos do Rio Paraíba do Sul, fração < 63 µm, revelou que a maioria dos agregados e partículas são menores do que 30 µm em seus maiores eixos. Em concordância com a literatura (Gross, 1978), pode-se sugerir alta dinâmica destes grãos nos sedimentos recentes do estuário do Rio Paraíba do Sul.

A agregação de material particulado nos sedimentos do estuário do Rio Paraíba do Sul é um processo que,

provavelmente, altera as propriedades de transporte de material particulado e promove um mecanismo de transferência de elementos, da forma dissolvida para partículas, neste sedimento. A presença de material biológico sugere que processos biológicos também são importantes na formação e decomposição de material particulado (Burd e Jackson, 2009).

Metais pesados são introduzidos em ambientes aquáticos por deposição atmosférica; intemperismo e erosão da matriz geológica, ou através de fontes antrópicas. O Rio Paraíba do Sul recebe resíduos industriais e domésticos, em sua maioria, sem nenhum tratamento. Embora estas fontes tenham sido identificadas, as concentrações de metais pesados perto da foz mostraram pouca influência antrópica. Esta característica sugere que o baixo Rio Paraíba do Sul pode atuar como uma eficiente “armadilha” para estes elementos, decrescendo suas concentrações em áreas costeiras (Molisani et al., 1999). Até o momento, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu e Ag foram identificados como elementos traço nos sedimentos estuarinos do Rio Paraíba do Sul confirmando dados de Molisani e colaboradores (1999).

Conclusão

A Microscopia Eletrônica de Varredura associada à espectrometria por energia dispersiva de Raios-X é uma eficiente ferramenta para determinar a distribuição dos elementos químicos nos grãos de sedimento. Metais pesados encontrados em macro e micropartículas corroboram a viabilidade metodológica para detecção de influência antrópica por fontes de

poluição no ambiente. Os resultados obtidos são subsídios para quantificar o transporte, transformações e destino de sedimentos e metais-traço do continente para o mar, e sua interação com processos naturais. Promovendo, dessa forma, a construção de cenários ao desenvolvimento sustentado da região costeira face às mudanças regionais e globais.

Referências

- ARAÚJO, M.F.; JOUANNEAU, J.-M. ; VALÉRIO, P.; BARBOSA, T; GOUVEIA, A.; WEBER, O.; OLIVEIRA, A.; RODRIGUES, A.; DIAS, J.M.A . (2002) Geochemical tracers of northern Portuguese estuarine sediments on the shelf *Progress in Oceanography* 52: 277-297.
- BOZZOLLA, J.J. & RUSSELL, L.D. (1999). *Electron Microscopy*. 2ª Edição. Jones & Bartlett Publishers, London, 261 pp.
- BURD, A.B.; JACKSON, G.A. (2009) Particle Aggregation *Ann. Rev. Mar. Sci.* 1:65 – 90
- GOODHEW, P.J.; HUMPHREYS, J.; BEANLAND, R. (2001). *Electron Microscopy and Analysis*. 3rd Edition. Taylor & Francis, London, 243 p.
- Gross, M.G. (1978) Effects of Waste Disposal Operations in Estuaries and The Coastal Ocean *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 6 :127-43
- MIGUENS, F.C.; DE OLIVEIRA, M.L.; VALENTE, R.M.; LACERDA, L.D. (2010) A new protocol to detect light elements in estuarine sediments by X-ray microanalysis (SEM/EDS). *Journal of Electron Microscopy* 59: 1–10.
- MOLISANI, M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D.; CARVALHO, C.E.V. (1999) Heavy Metals in Sediments of the Lower Paraíba do Sul River and Estuary, R.J., Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 682-690
- PAIVA, P. ; JOUANNEAU ,J.-M.; ARAÚJO, F; WEBER, O; RODRIGUES,A.; DIAS, J.M.A..(1997) Elemental Distribution in a Sedimentary Deposit on the Shelf Off the Tagus Estuary (Portugal) Water, Air and Soil Pollution 99 (1-4) 507-514.
- PINHEIRO, C.H.R.; SIGOLO, J.B. (2006) Metais Pesados e a Dinâmica Lacustre no Parque Ecológico do Tiête-Centro de Lazer Engenheiro Goulart-RMSP *Geo. USP Sér. Cient.* 6 (1) 29-39.
- PRITCHARD, D.W. 1955. Estuarine circulation patterns. *ASCE Proc.* 81 (71) 11 pp.
- SUGUIO, K.(2003) *Geologia Sedimentar*. 1.ed. Brasília: Editora Blucher, 400p.
- TEMPLETON, A.; KNOWLES, E. (2009) Microbial Transformations of Minerals and Metals: Recent Advances in Geomicrobiology Derived from Synchrotron-Based X-Ray Spectroscopy and X-Ray Microscopy *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 37:367–391.