

USO DO XRF EM AMOSTRAS DE SOLO DA COMUNIDADE ILHA DIANA – SANTOS, SP

Larissa Felicidade Werkhauser Demarco ¹; Alexandre Muselli Barbosa ²; Marcos Jorgino Blanco³; Amanda Figueredo Fonseca⁴; Leonardo Takase⁵; Luiza de Araújo João Sobrinho⁶

Resumo

A comunidade Ilha Diana está localizada na confluência do rio Diana com o canal de Bertioga e próxima cerca de 2 km do canal principal do Porto de Santos. O projeto teve por objetivo identificar as principais ameaças socioambientais que a comunidade está exposta, a partir de uma análise ambiental e social integrada. Foram analisados parâmetros ambientais e sociais, os ambientais abordaram a: qualidade solo do rio e solo da Ilha, qualidade da água do Rio Diana, qualidade de peixes e ostras; já os tópicos sociais incluíram: saúde, infraestrutura, transporte, educação, comunicação. Este artigo tem por objetivo mostrar os resultados obtidos no solo da comunidade a partir do uso do equipamento XRF. Em caráter preliminar, os resultados obtidos com esse método indicaram a presença de metais pesados no solo da comunidade, porém mais estudos são necessários para quantificá-los de acordo com a legislação ambiental vigente e definir se eles representam algum risco à saúde da comunidade.

Abstract

The Diana Island community is located at the confluence of the Diana River with the Bertioga Canal and next about 2 km from the main channel of the Port of Santos. The project aimed to identify the main socio-environmental threats that the community is exposed, based on an integrated environmental and social analysis. Environmental and social parameters were analyzed, the environmental ones approached: river and island soil quality, Rio Diana water quality, fish and oysters quality; social topics included: health, infrastructure, transportation, education, communication. This article aims to show the results obtained in the soil of the community from the analysis of heavy metals, obtained with the XRF equipment. The results obtained with this method indicated the presence of heavy metals in the soil of the community, but more studies are necessary to quantify them according to the environmental legislation and to determine if the metals analyzed represent some risk to the community.

Palavras-Chave – Metais pesados, XRF, Solo, Santos.

¹ Oceanógrafa, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo; São Paulo – SP; (11) 3767-4347; larissaf@ipt.br

² Eng. Agrônomo, Msc, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo; São Paulo – SP; (11) 3767-4290; muselli@ipt.br

³ Eng Civil, MSc, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo; São Paulo – SP; (11) 3767-4763; marjb@ipt.br

⁴ Estudante de Oceanografia, Instituto Oceanográfico; USP; São Paulo – SP; amandafigueredofonseca@gmail.com

⁵ Estudante de Oceanografia, Instituto Oceanográfico; USP; São Paulo – SP; leonardo.takase@gmail.com

⁶ Estudante de Eg. Ambiental, Instituto do Mar, UNIFESP; Santos– SP; luiza.ajs9@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A Ilha Diana é um bairro de Santos localizado na área continental do município, situando-se na confluência do rio Diana com o canal de Bertioga, a cerca de 2 km do canal do Porto de Santos, próxima a Base Aérea de Santos e ao distrito de Vicente de Carvalho (1,5 km) – Guarujá (**Figura 1**). Possui uma área de aproximadamente com 330.000 m² e cerca de 210 moradores. O acesso à ilha se dá apenas por barco coletivo, que sai do centro de Santos ou por embarcações de uso pessoal de pequeno porte. O projeto teve por objetivo identificar as principais ameaças socioambientais que a comunidade está exposta, a partir de uma análise ambiental e social integrada, pois foram avaliadas condições ambientais (qualidade solo do rio e solo da Ilha, qualidade da água, qualidade de peixes e ostras) e sociais (saúde, infraestrutura, transporte, educação, comunicação). Este artigo tem por objetivo mostrar os resultados obtidos com o uso do equipamento XRF em amostras de solo da comunidade.

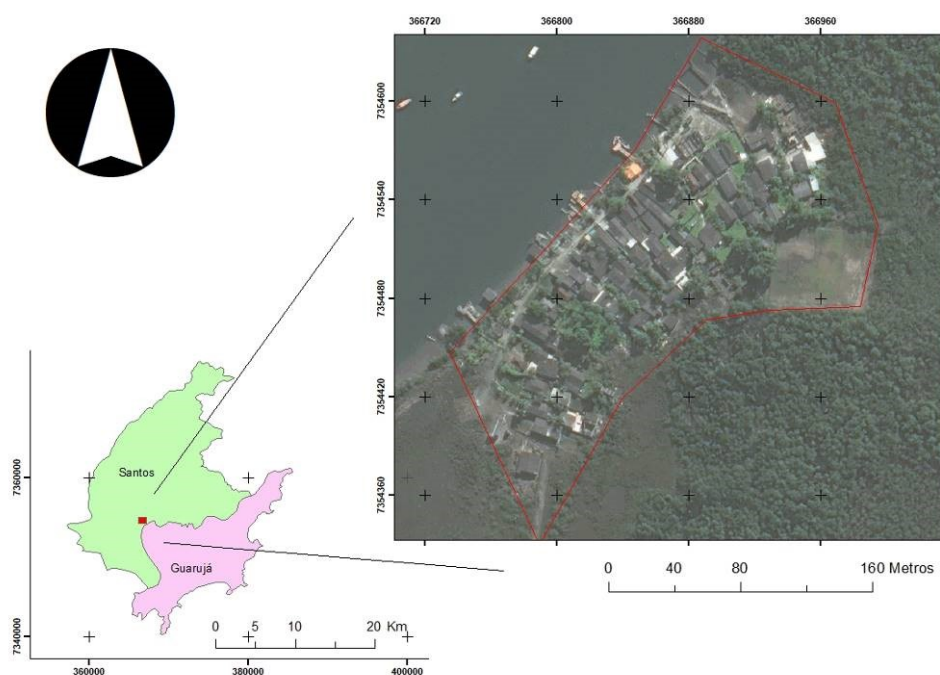


Figura 1: Mapa de localização da área de estudo.

A área de estudo representa uma interface entre ambientes continentais e marinhos, sendo influenciada, por exemplo, pela maré, pois o solo da região é comumente inundado pelas variações diárias desta. A composição mineralógica desta região é condicionada pela interação entre estes dois ambientes, pois as fontes podem ser tanto continentais (rochas e organismos continentais) como marinhas/estuarinas (minerais que compõe a água do mar, organismos marinhos).

Análises utilizando sedimentos inconsolidados servem para comparar esta interface continental/marinha do ponto de vista de metais, pois os sedimentos possuem altas capacidades de adsorção e acumulação, possibilitando o uso dos mesmos como um bom indicador de poluição ambiental (JESUS et al., 2004; SILVA, 2009). Os sedimentos são classificados em relação ao seu tamanho, como: areia, argila, silte e matéria orgânica e, são constituídos de partículas minerais compostas por matrizes com fontes diversas como: siliciclásticas, quartzosas, carbonáticas, etc.

Dentre a classe de contaminantes, os metais, principalmente os metais pesados, são considerados preocupantes por não serem biodegradáveis, de modo que se acumulam em componentes do ambiente (como sedimento e organismos), por longos períodos de tempo, nos quais manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002). Os metais mais prejudiciais, segundo estudos de contaminação ambiental, são os metais pesados (Cd, Cr, Co, AS, Hg, Pb e Zn) e o Fe. Entretanto, mesmo aqueles que apresentam origem natural, provenientes de dissolução de

rochas e minerais, podem se tornar fonte de poluição quando suas concentrações excedem os valores naturais, por meio da ação antropogênica (POLETO, 2008).

A seleção dos elementos de interesse para avaliação da qualidade do solo da ilha se baseou nos compostos apresentados na lista de valores orientadores para solo no Estado de São Paulo (CETESB, 2016), sendo analisadas através de leitura de varredura por fluorescência de raio-X (XRF). Mesmo a análise por XRF sendo um método analítico que trabalha com quantificações totais de metais, não permitindo uma comparação direta com os valores de referência, visto que estes são baseados em valores trocáveis, é uma ótima alternativa para a obtenção de parâmetros de qualidade do solo, visto seu baixo custo e rápida resposta.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A distribuição dos pontos amostrais foi realizada de forma a se avaliar as diferentes situações de uso da área de estudo, compreendendo toda a sua extensão (**Figura 2**), o posicionamento foi adquirido utilizando um GPS da marca Garmin. O período de coleta compreendeu o verão, sendo as amostras coletadas entre 15 cm e 30 cm com o auxílio de colher de inox, sendo descartada a primeira camada do solo. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados e encaminhados para o laboratório de resíduos e áreas contaminadas do IPT para a realização das análises.

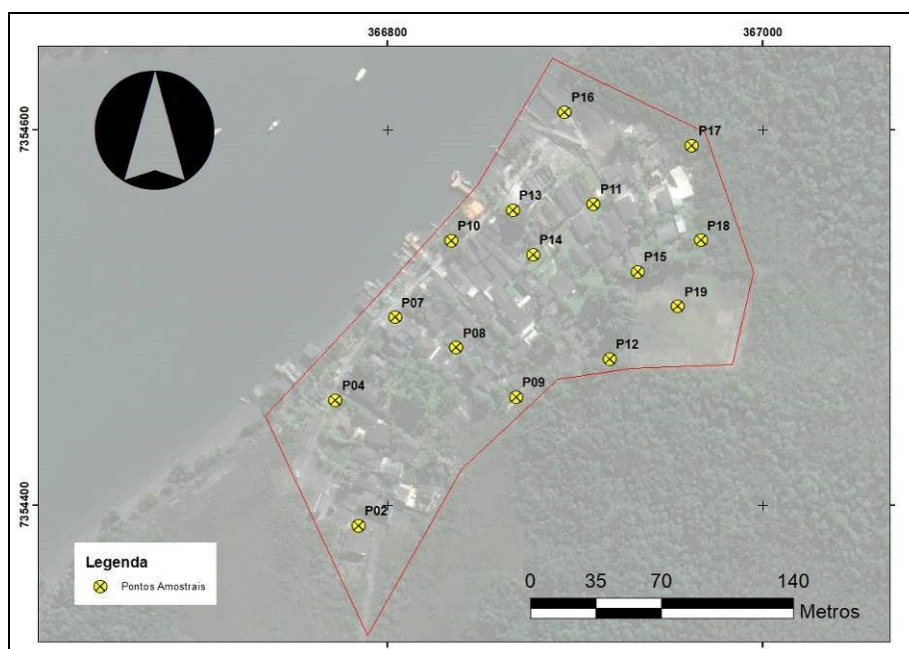
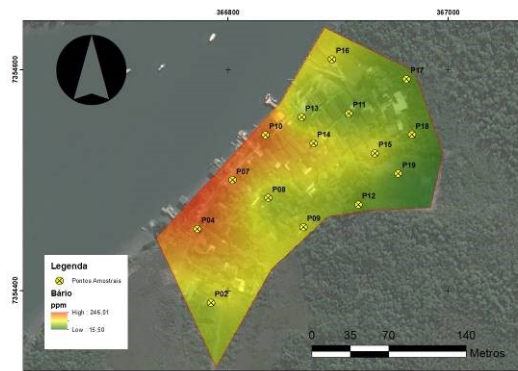


Figura 2: Mapa de distribuição dos pontos amostrais.

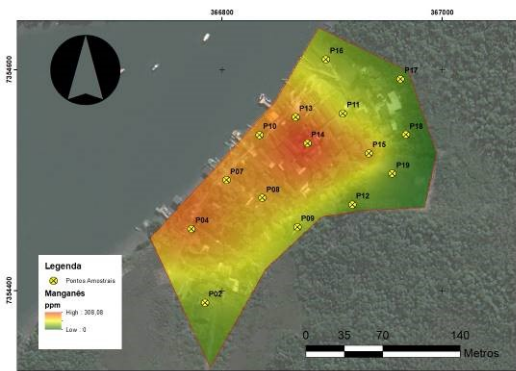
As amostras foram preparadas, homogêneas e distribuídas em bandejas para diminuição da umidade, sendo coletadas alíquotas de 100 g para as leituras, sendo estas realizadas em triplicata, sendo utilizada a média das leituras como valores representativos das amostras. Os valores obtidos com a utilização do XRF foram especializados, e posteriormente interpolados (método: *Topo to Raster*), no *software* ArcGis.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

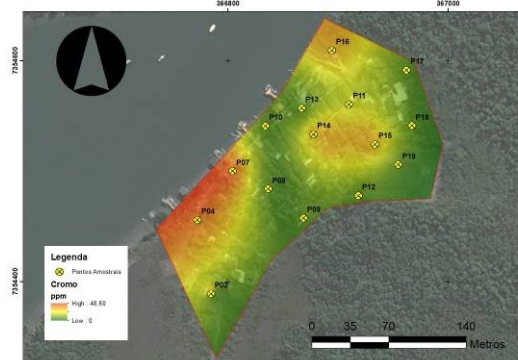
Após o tratamento e espacialização dos dados, foram obtidos mapas de ocorrência para os metais Bário, Manganês, Cromo, Cobalto, Ferro, Cádmiu, Chumbo e Zinco (**Figura 3**).



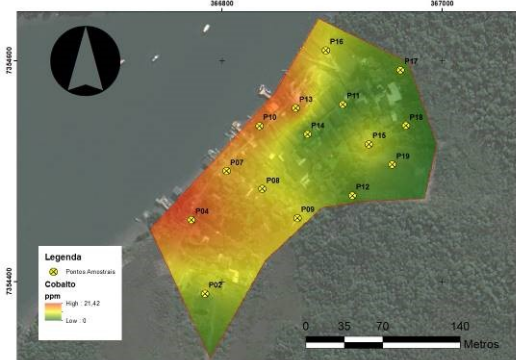
A: elemento Bário



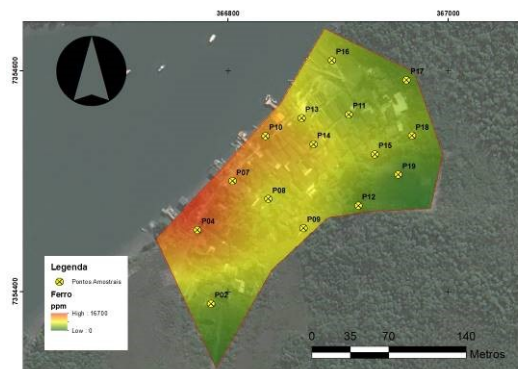
B: Elemento Manganês



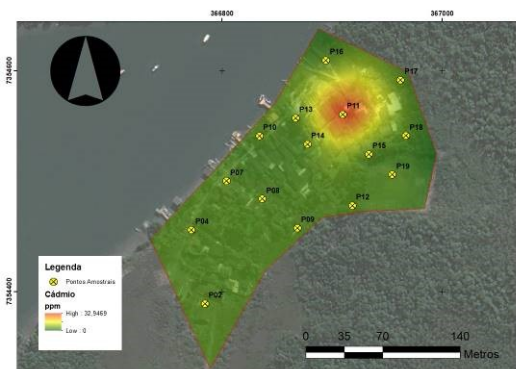
C: Elemento Cromo



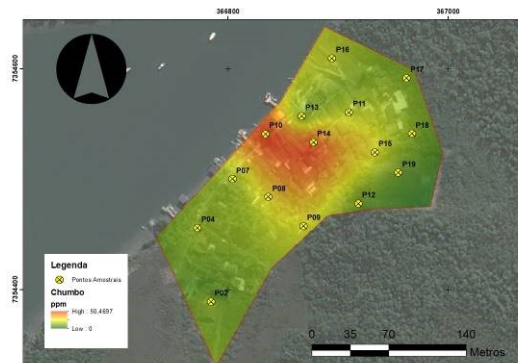
D: Elemento Cobalto



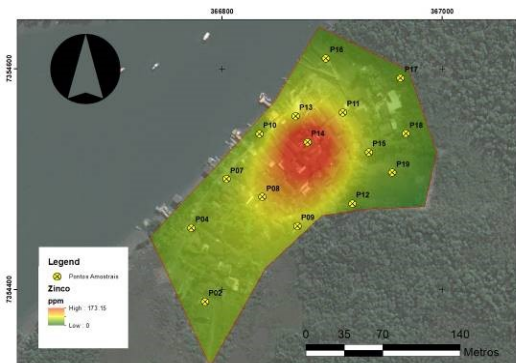
E: Elemento Ferro



F: Elemento Cádmio



G: Elemento Chumbo



H: Elemento Zinco

Figura 3: Ocorrência dos metais pesados ao longo da área de estudo. Em A, Bário; B, Manganês; C, Cromo; D, Cobalto; E, Ferro; F, Cádmio; G, Chumbo; H, Zinco.

As Figuras 3A, 3B, 3D e 3E ilustram a ocorrência dos metais Bário, Manganês, Cobalto e Ferro, podendo se destacar que, provavelmente, o teor destes possui relação com a área do solo que está suscetível a inundação pela maré. Pois, as concentrações dos metais citados aumentam em direção ao rio, o qual sofre influência da maré. Com base nisso, é válido apontar que esses metais provavelmente apresentam uma fonte externa a área continental da comunidade, de forma que podem estar sendo transportados ao longo do sistema estuarino do Porto de Santos e sendo disponibilizados para o solo da comunidade através da água do rio, durante a enchente da maré.

As Figuras 4 e 5 indicam as prováveis fontes, vias de exposição e efeitos à saúde humana dos metais analisados neste artigo. Considerando a impossibilidade de utilização do solo da ilha para o cultivo de hortaliças e a inexistência de poços no local (a água utilizada pela população é proveniente da rede pública), as vias de exposição por ingestão estão descartadas, a priori. Entretanto, a comunidade que reside na ilha poderia estar exposta a estes contaminantes a partir do contato dérmico direto com o solo. Portanto, considerando as informações contidas nas Figuras 4 e 5, juntamente com a exposição da população local, o risco à saúde humana é potencialmente baixo, devido a ocorrência destes metais no solo.

Metal	Possíveis Fontes:	Tipos de exposição	Efeitos à Saúde Humana
Bário	Metal de ocorrência natural abundante. Compostos de bário, tais como ligas de bário-níquel são usados para eletrodos de vela de ignição e em tubos de vácuo como um agente de secagem e remoção de oxigênio; sulfato de bário é usado em lâmpadas fluorescentes; o sulfato de bário é utilizado em medicina diagnóstica; nitrato de bário e clorato dar fogos de artifício uma cor verde. Compostos de bário também são usados em lamas de perfuração, tintas, tijolos, cerâmica, vidro e borracha.	Ingestão (pode bioacumular em algumas plantas, algas marinhas e peixes)	O bário não é conhecido por causar câncer. A exposição a curto prazo pode causar vômitos, cólicas abdominais, diarreia, dificuldades respiratórias, aumento ou diminuição da pressão arterial, dormência ao redor do rosto e fraqueza muscular. Grandes quantidades de ingestão de bário podem causar pressão alta, alterações no ritmo cardíaco ou paralisia e possivelmente morte.
Cádmio	Todos os solos e rochas, incluindo fertilizantes minerais e de carvão, contêm alguma concentração de cádmio. O cádmio tem muitos usos, incluindo baterias, pigmentos, revestimentos de metal e plásticos. É amplamente utilizado em galvanoplastia.	Ingestão (pode bioacumular em plantas, peixes e animais)	Os compostos de cádmio e cádmio são conhecidos como carcinogênicos humanos. Os fumantes são expostos a níveis significativamente mais elevados de cádmio do que os não fumantes. Danos severos aos pulmões podem ocorrer através da respiração de altos níveis de cádmio. A ingestão de elevados níveis irrita severamente o estômago, levando a vômitos e diarreia. A exposição a longo prazo a níveis mais baixos leva a um acúmulo nos rins e possível doença renal, dano pulmonar e fragilidade dos ossos.
Cobalto	O cobalto é um elemento natural encontrado em todo o ambiente; a população em geral pode estar exposta ao cobalto no ar, na água potável e na comida. O cobalto é usado para fabricar superligas (ligas que mantêm sua resistência em altas temperaturas, próximas de seus pontos de fusão) e na fabricação de pigmentos.	Inalação	A exposição aguda a altos níveis de cobalto por inalação em humanos e animais resulta em efeitos respiratórios, como uma diminuição significativa na função ventilatória, congestão, edema e hemorragia do pulmão. A exposição crônica ao cobalto por inalação em humanos resulta em efeitos no sistema respiratório, como irritação respiratória, sibilância, asma, diminuição da função pulmonar, pneumonia e fibrose. Outros efeitos observados em humanos pela exposição por inalação de cobalto incluem efeitos cardíacos, tais como efeitos funcionais nos ventrículos e aumento do coração, congestão do fígado, rins e conjuntiva, e efeitos imunológicos.
Cromo	O cromo é encontrado em rochas, animais, plantas e solo, na forma líquida, sólida ou gasosa. Os compostos de cromo se ligam ao solo e provavelmente não migram para os lençóis freáticos, mas são muito persistentes nos sedimentos da água. O cromo é usado em ligas metálicas, como o aço inoxidável; revestimentos protetores em metal (galvanoplastia); fitas magnéticas; e pigmentos para tintas, cimento, papel, borracha, revestimento de piso de composição e outros materiais. Suas formas solúveis são usadas em conservantes de madeira.	Ingestão (alto potencial de absorção por organismos aquáticos e raízes)	Os compostos de cromo são toxinas e substâncias cancerígenas humanas conhecidas, enquanto o cromo é um nutriente essencial. A inalação de altos níveis pode causar irritação no revestimento do nariz; úlceras no nariz; coriza; e problemas respiratórios, como asma, tosse, falta de ar ou chiado no peito. O contato com a pele pode causar úlceras na pele. Reações alérgicas consistindo de vermelhidão grave e inchaço da pele foram observadas. A exposição a longo prazo pode causar danos ao fígado, sistemas circulatório e renal, e tecidos nervosos, bem como irritação da pele.

Figura 4: Possíveis fontes, tipo de exposição e efeitos à saúde humana para os metais Bário, Cádmio, Cobalto e Cromo. (Martin & Griswold, 2009; EPA, 2000; ATSDR, 2005).

Metal	Possíveis Fontes:	Tipos de exposição	Efeitos à Saúde Humana
Chumbo	Como resultado de atividades humanas, como queima de combustíveis fósseis, mineração e manufatura, compostos de chumbo e chumbo podem ser encontrados em todas as partes do nosso meio ambiente. Isso inclui ar, solo e água. O chumbo é usado de muitas maneiras diferentes: produção de baterias, munição, produtos de metal como solda e tubos e dispositivos de blindagem de raios X. Seu uso em vários produtos, como gasolina, tintas e solda de tubos, foi drasticamente reduzido nos últimos anos. Hoje, as fontes mais comuns de exposição ao chumbo são tintas à base de chumbo e possivelmente canos de água em casas antigas, solo contaminado, pó doméstico, água potável, certos cosméticos e brinquedos, e cerâmica com chumbo.	Ingestão (pode ser absorvido pelas raízes das plantas)	A EPA determinou que o chumbo é um provável carcinogênico humano. O chumbo pode afetar todos os órgãos e sistemas do corpo. A exposição prolongada de adultos pode resultar em diminuição do desempenho em alguns testes que medem as funções do sistema nervoso; fraqueza nos dedos, pulsos ou tornozelos; pequenos aumentos na pressão sanguínea; e anemia. A exposição a níveis elevados de chumbo pode danificar gravemente o cérebro e os rins e, finalmente, causar a morte. Em mulheres grávidas, altos níveis de exposição ao chumbo podem causar aborto espontâneo. A exposição de alto nível em homens pode danificar os órgãos responsáveis pela produção de espermatozoides.
Ferro	Ampla distribuição.	Ingestão (água)	O Ferro não apresenta efeitos graves à saúde humana. Afeta apenas a qualidade da água potável quanto ao aspecto (cor e sedimentos) e odor.
Manganês	O manganês é um elemento natural que constitui aproximadamente 0,1% da crosta terrestre. Não ocorre no ambiente em sua forma metálica pura, mas é onipresente como um componente de mais de 100 minerais, incluindo muitos silicatos, carbonatos, sulfetos, óxidos, fosfatos e boratos (ATSDR, 2000). O manganês ocorre naturalmente em níveis baixos no solo, na água, no ar e nos alimentos. Dos metais pesados, o manganês é superado em abundância apenas pelo ferro (ATSDR, 2000). A maior parte do minério de manganês é fundida para produzir ferromanganês, que é uma liga de ferro-manganês, usado principalmente na produção de aço para melhorar a rigidez, dureza e resistência. O dióxido de manganês é usado na produção de fósforos, baterias de células secas, fogos de artifício e como precursor de outros compostos de manganês. Estes compostos ainda são usado em fertilizantes, fungicidas, etc.	Ingestão (água)	Embora existam evidências de que o manganês possa ter efeitos adversos à saúde em humanos em altas doses por inalação, a evidência de efeitos adversos por exposição oral em níveis baixos ou moderados é menos convincente. Como o manganês é um nutriente essencial, a preocupação com os efeitos tóxicos potenciais da alta exposição oral deve ser ponderada em relação à preocupação com os efeitos adversos da deficiência de manganês, caso a ingestão seja muito baixa.
Zinco	O zinco é um dos elementos mais comuns na crosta terrestre. O zinco é encontrado no ar, no solo e na água e está presente em todos os alimentos. Na sua forma elementar pura (ou metálica), o zinco é um metal branco-azulado brilhante. O zinco em pó é explosivo e pode explodir em chamas se for armazenado em locais úmidos. O zinco metálico tem muitos usos na indústria. Um uso comum para o zinco é revestir o aço e o ferro, assim como outros metais, para evitar ferrugem e corrosão; esse processo é chamado de galvanização. O zinco metálico também é misturado com outros metais para formar ligas como latão e bronze. O zinco metálico também é usado para fabricar baterias secas. Sulfeto de zinco e óxido de zinco são usados para fazer tintas brancas, cerâmicas e outros produtos. O óxido de zinco também é usado na produção de borracha. Compostos de zinco, como o acetato de zinco, o cloreto de zinco e o sulfato de zinco, são usados na preservação da madeira e na fabricação e tingimento de tecidos.	Inalação (fumos de solda) e Ingestão (alimentos e complementos vitamínicos)	A inalação de grandes quantidades de zinco (como pó de zinco ou fumos de fundição ou soldagem) pode causar uma doença específica de curto prazo chamada febre das emanções de metal, que geralmente é reversível quando a exposição ao zinco cessa. No entanto, muito pouco se sabe sobre os efeitos a longo prazo da inalação de poeira ou vapores de zinco. A ingestão de altos níveis de zinco por vários meses pode causar anemia, danificar o pâncreas e diminuir os níveis de lipoproteína de alta densidade (HDL). A EPA determinou que, devido à falta de informação, o zinco não é classificável quanto à sua carcinogenicidade humana.

Figura 5: Possíveis fontes, tipo de exposição e efeitos à saúde humana para os metais Chumbo, Ferro, Manganês e Zinco. (Martin & Griswold, 2009; EPA, 2000; ATSDR, 2005).

A análise preliminar com XRF sugere que as áreas da Figura 3 merecem estudos mais detalhados para quantificar os metais no solo e verificar sua potencialidade de causar algum dano para as pessoas da comunidade que ali residem.

4. CONCLUSÕES

O perfil de distribuição das concentrações de metais na área de estudo demonstra o impacto principalmente influenciado pela área continental, sugerindo seu transporte ao longo do sistema estuarino do Porto de Santos e sendo disponibilizados para o solo da comunidade através da água do rio, durante a enchente da maré. A aplicação do XRF como uma ferramenta de varredura para a análise de metais em sedimentos, associadas a ferramentas de geoprocessamento, permitem a espacialização das concentrações, se apresentando como uma ótima ferramenta de baixo custo e de rápida detecção para varredura e identificação de anomalias de metais no solo, permitindo assim a obtenção de informações preliminares sobre a qualidade dos solos.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Fundação de Apoio ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas – FIPT, ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo e ao prof. Dr. Ronaldo Torres da Universidade Federal de São Paulo por todo o apoio recebido.

REFERÊNCIAS

ATSDR. *Toxicological profile for Zinc*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2005. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=300&tid=54>.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed. São Paulo, 2002. 622 p.

CETESB, DECISÃO DE DIRETORIA Nº 256/2016/E, DE 22 DE NOVEMBRO DE 2016. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf>.

EPA. **Cobalt Compounds**. 2000. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/cobalt-compounds.pdf>.

JESUS, H. C.; COSTA E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. **Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES**. Química Nova, Vol. 27, Nº 3, 378-386, 2004.

MARTIN, S. and GRISWOLD, W. **Human Health Effects of Heavy Metals**. *Environmental Science and Technology Briefs from Citizens*, 15, 1-6, 2009. Disponível em: <https://www.engg.ksu.edu/chsr/files/chsr/outreach-resources/15HumanHealthEffectsofHeavyMetals.pdf>

POLETO, C. Ambiente e sedimentos. Porto Alegre: ABRH, 2008. 404 p.

SILVA, L. A. **Avaliação da biodisponibilidade de metais em amostras de sedimentos do Rio Uberabinha (Uberlândia - Minas Gerais)**. Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Monica, Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia-MG, 2009. Dissertação de Mestrado, 75p.