



CAPÍTULO 14

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF) APLICADA AO ESTUDO DE SOLOS CONTAMINADOS POR METAIS PESADOS

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.97625170914>

Flaviane Roque Oliveira da Silva

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias Rio de Janeiro – RJ
ORCID: (0009-0009-6712-5493)

Ana Isabel de Carvalho Santana

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias Rio de Janeiro – RJ
ORCID: (0000-0002-2000-5859)

Daphne Dias da Silva

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias Rio de Janeiro – RJ
ORCID: (0009-0003-5299-3390)

Vinícius Veiga Raymundo de Siqueira

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias Rio de Janeiro – RJ
ORCID: (0009-0000-3390-2930)

Guilherme Tâmega De Jesus Gonçalves

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias Rio de Janeiro – RJ
ORCID: (0009-0004-8112-5477)

Rodolfo Salazar Perez

RS PEREZ NAUTICA E SERVIÇOS e Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias. Rio de Janeiro – RJ
ORCID: (0000-0001-9816-6903)

Roberta Gaidzinski

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias Rio de Janeiro – RJ
ORCID: (0000-0001-5144-4259)

Neyda de la Caridad Om Tapanes

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Faculdade de
Ciências Exatas e Engenharias Rio de Janeiro – RJ
ORCID: (0000-0002-9818-3655)

RESUMO: A Baía de Sepetiba, situada no estado do Rio de Janeiro, constitui um ambiente estuarino de alta relevância ecológica e econômica, mas que vem sofrendo crescente degradação devido à expansão industrial, portuária e mineradora em seu entorno. Este capítulo apresenta uma análise da contaminação por metais pesados em solos arenosos de praias localizadas nos municípios de Rio de Janeiro, Itaguaí e Mangaratiba, regiões fortemente influenciadas por atividades como siderurgia, metalurgia, operação portuária, transporte e estocagem de minérios. Foram selecionadas nove praias e duas áreas consideradas fontes potenciais de contaminação, incluindo a Ilha da Madeira e a Ilha de Guaíba. As amostras foram analisadas por Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF), técnica não destrutiva que permitiu a quantificação de elementos metálicos associados a processos industriais. Os resultados revelaram teores elevados de ferro e indícios de outros metais relacionados à atividade antropogênica, evidenciando que a contaminação não é homogênea e não apresenta correlação direta com a distância das fontes emissoras, influenciada por fatores hidrodinâmicos, históricos de passivos ambientais e características geomorfológicas da baía. O estudo demonstra a eficácia da EDXRF como ferramenta de monitoramento ambiental e reforça a necessidade de políticas integradas de controle, mitigação e recuperação das áreas costeiras impactadas.

PALAVRAS-CHAVE: Solos arenosos. Metais pesados. Contaminação ambiental. Fluorescência de raios X. Monitoramento ambiental.

ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE (EDXRF) APPLIED TO THE STUDY OF SOILS CONTAMINATED BY HEAVY METALS

ABSTRACT: Sepetiba Bay, located in the state of Rio de Janeiro, is an estuarine environment of high ecological and economic importance, but it has been suffering increasing degradation due to industrial, port, and mining expansion in its surroundings. This chapter presents an analysis of heavy metal contamination in sandy soils of beaches located in the municipalities of Rio de Janeiro, Itaguaí, and Mangaratiba, regions strongly influenced by activities such as steelmaking, metallurgy, port operations, and the transport and storage of ores. Nine beaches and two areas considered potential sources of contamination were selected, including Ilha da Madeira and Ilha de Guaíba. The samples were analyzed by Energy Dispersive X-ray

Fluorescence (EDXRF), a non-destructive technique that allowed the quantification of metallic elements associated with industrial processes. The results revealed high levels of iron and evidence of other metals related to anthropogenic activity, showing that the contamination is not homogeneous and does not show a direct correlation with the distance from the emission sources, being influenced by hydrodynamic factors, history of environmental liabilities, and geomorphological characteristics of the bay. The study demonstrates the effectiveness of EDXRF as an environmental monitoring tool and reinforces the need for integrated policies for the control, mitigation, and recovery of impacted coastal areas.

KEYWORDS: Sandy soils. Heavy metals. Environmental contamination. X-ray fluorescence. Environmental monitoring.

INTRODUÇÃO

A contaminação de ambientes costeiros por metais pesados tem sido reconhecida, nas últimas décadas, como um dos problemas ambientais mais persistentes e de maior impacto sobre ecossistemas estuarinos e comunidades humanas que deles dependem. Esses elementos, resultantes tanto de processos naturais quanto, sobretudo, de atividades antropogênicas, podem acumular-se no solo, na água e na biota, desencadeando efeitos tóxicos a curto e longo prazo. No estado do Rio de Janeiro, a Baía de Sepetiba representa um caso emblemático desse tipo de degradação ambiental. Trata-se de uma região de elevada relevância ecológica, estratégica para a atividade portuária e o escoamento de minérios, mas que concentra um histórico complexo de expansão industrial desordenada, falhas de fiscalização ambiental e deposição contínua de resíduos metálicos provenientes de diferentes matrizes produtivas. Nas últimas décadas, sucessivos empreendimentos siderúrgicos, metalúrgicos, termelétricos, logísticos e mineradores, aliados à movimentação intensiva de cargas e à presença de passivos ambientais não remediados, transformaram profundamente a paisagem natural da baía, impactando manguezais, áreas de pesca artesanal, solos arenosos e toda a cadeia ecológica da região.

A caracterização da extensão e da distribuição dessa contaminação torna-se, portanto, essencial para compreender os riscos associados à exposição aos metais pesados e para subsidiar políticas públicas de mitigação, recuperação e monitoramento ambiental. A análise da presença de metais em solos arenosos de praia é particularmente relevante porque esses solos atuam como áreas de deposição, transporte e redistribuição de contaminantes, refletindo tanto a influência direta das fontes emissoras quanto a dinâmica hidrodinâmica da baía, marcada pela circulação de correntes, regime de marés e interação entre águas fluviais e marinhas. Ademais, este tipo de solo é frequentemente utilizado como indicador inicial de contaminação

devido à sua rápida resposta à deposição de partículas metálicas provenientes de atividades industriais e portuárias.

Entre as técnicas disponíveis para a caracterização química desses solos, destaca-se a Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF), reconhecida por sua eficiência, sensibilidade, simplicidade operacional e caráter não destrutivo. A técnica permite quantificar elementos metálicos presentes nas amostras sem a necessidade de etapas complexas de preparo, configurando-se como ferramenta versátil para estudos ambientais que demandam análises rápidas e de baixo impacto sobre o material amostrado. Além disso, a EDXRF é amplamente utilizada em pesquisas voltadas ao diagnóstico de contaminação em solos, sedimentos e materiais geológicos, consolidando-se como método confiável para avaliação de teores metálicos em matrizes sólidas diversas.

Considerando a relevância ambiental, social e econômica da Baía de Sepetiba, este capítulo apresenta uma análise detalhada da contaminação por metais pesados no solo, discutindo a relação entre as atividades industriais da região e os teores de elementos metálicos detectados. Ao integrar revisão bibliográfica, análise técnica e discussão crítica dos resultados obtidos, busca-se ampliar o entendimento sobre os impactos da ação humana na baía e reforçar a importância de estratégias contínuas de gestão ambiental voltadas à recuperação e conservação desse ecossistema. Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo caracterizar a contaminação metálica de solos arenosos da região, empregando a técnica de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF) para quantificar elementos associados às atividades industriais, interpretar sua distribuição espacial e subsidiar a compreensão dos processos que controlam a deposição desses contaminantes no ambiente costeiro.

CONTAMINAÇÃO DE SOLOS POR METAIS PESADOS EM AMBIENTES COSTEIROS

A contaminação de solos por metais pesados em regiões costeiras é reconhecida como uma das expressões mais persistentes da degradação ambiental associada à atividade humana. Em ambientes litorâneos e estuarinos, a interação entre processos naturais, como hidrodinâmica, transporte sedimentar e influência das marés, e pressões antrópicas intensas favorece o acúmulo de elementos metálicos no solo e em sedimentos superficiais. Os solos arenosos de praia, compostos predominantemente por SiO_2 , conforme apresentado na Tabela 1, possuem baixa capacidade de retenção química; dessa forma, concentrações elevadas de metais como Fe, Zn, Cd, Pb, Cr e Ni podem ser interpretadas como indicadores de aportes externos decorrentes de atividades industriais e portuárias (EAGLE, 1983; CAVALCANTE et al., 2023).

Composição	(AL-SUHAILI, 2013)	(ABA, 2019)	(JALIL, 2017)	(SOUZA, 2014)	(BRAGA, 2019)
SiO ₂	98,20	98,68	88,78	96,13	96,6
Al ₂ O ₃	0,28	0,00	1,2	3,48	2,5
Fe ₂ O ₃	0,10	0,39	2,21	0,13	0,3
CaO	0,28	0,19	3,7	0,00	0,08
TiO ₂	0,02	0,14	0,24	0,18	0,09
K ₂ O	0,01	0,44	0,00	0,06	0,09
Cr ₂ O ₃	0,54	0,00	0,00	0,00	0,00
MoO ₃	0,00	0,02	1,2	0,00	0,00
SrO	0,00	0,00	2,12	0,00	0,00
NiO	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00
Outros	0,13	0,14	0,224	0,00	0,05
Perdas	0,44	0,01	0,18	0,02	0,29

Tabela 1- Composição química de solos arenosos de praias de diferentes partes do mundo, %

O aporte desses metais ao solo pode ocorrer por diversas vias. A literatura destaca que os metais pesados no ambiente terrestre podem estar presentes em diferentes formas: dissolvidos na solução do solo, adsorvidos em partículas de minerais e matéria orgânica, precipitados ou incorporados à estrutura cristalina de minerais (BAGHENEJAD et al., 2016; KAASALAINEN et al., 2003; SHETAYA et al., 2019). Em ambientes costeiros impactados, entretanto, predomina a deposição atmosférica de partículas provenientes de processos industriais, o carreamento de rejeitos pelas águas pluviais, a disposição inadequada de resíduos sólidos e líquidos e a dispersão de material particulado originado do manuseio portuário de minérios, fenômenos amplamente descritos em estudos ambientais clássicos sobre a Baía de Sepetiba (LACERDA et al., 1987; LACERDA et al., 2007).

Do ponto de vista ecotoxicológico, a presença de metais pesados no solo representa risco significativo devido ao seu potencial de bioacumulação e persistência ambiental. Metais como Pb, Cd, Hg e As, não possuem função biológica conhecida e apresentam efeitos tóxicos mesmo em baixas concentrações (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001; ALLOWAY, 2013). Esses elementos podem atingir organismos bentônicos, contaminar águas intersticiais e integrar cadeias alimentares, gerando impactos que se estendem desde a biota local até comunidades humanas que dependem da pesca ou utilizam esses ambientes para lazer e subsistência.

Em solos arenosos, em particular, a baixa capacidade de troca catiônica, a granulometria grossa e a reduzida quantidade de matéria orgânica favorecem a mobilidade de metais, dificultando sua retenção por longos períodos (PELOZATO et al., 2011; ABREU et al., 2002). Isso faz desse tipo de solo um excelente indicador ambiental, pois responde rapidamente às mudanças no aporte de contaminantes e permite a detecção de oscilações espaciais e temporais nos níveis de poluição. Como observado nos resultados, a distribuição dos metais nas praias da Baía de Sepetiba mostrou-se heterogênea, não apresentando relação direta com a distância das fontes emissoras, característica associada à hidrodinâmica complexa da região, mencionada em estudos anteriores sobre circulação e dispersão estuarina (ARAUJO et al., 1998; CLARK, 2001).

Diante desse cenário, a caracterização química do solo se torna essencial para compreender os mecanismos de contaminação e avaliar riscos ambientais. A utilização de técnicas analíticas eficientes, como a Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF), representa uma ferramenta valiosa para o diagnóstico rápido e não destrutivo da presença de metais pesados em solos costeiros, fornecendo subsídios técnicos para programas de monitoramento ambiental e estratégias de remediação.

ORIGEM E DEPOSIÇÃO DOS METAIS PESADOS EM SOLOS ARENOSOS DE PRAIA

Os solos costeiros podem acumular metais pesados provenientes tanto de fontes naturais quanto antropogênicas. Em ambientes sujeitos a intensa atividade industrial, como regiões portuárias e áreas de mineração, predomina o aporte antrópico, resultante da emissão atmosférica de partículas, da disposição inadequada de efluentes líquidos e sólidos, da lixiviação de áreas contaminadas e do carreamento superficial de resíduos metálicos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001; ALLOWAY, 2013). No solo, esses metais distribuem-se em diferentes compartimentos geoquímicos, cuja estabilidade depende da composição mineralógica, pH, salinidade e conteúdo de matéria orgânica (BAGHENEJAD et al., 2016; KAASALAINEN et al., 2003). Em solos arenosos, como os encontrados na Baía de Sepetiba, a baixa capacidade de troca catiônica e a reduzida presença de argilas favorecem a mobilidade dos elementos metálicos, permitindo sua redistribuição pela ação das marés, ondas e correntes, além de facilitar sua incorporação em sedimentos superficiais. Essa mobilidade destaca a importância de monitorar continuamente esses ambientes, uma vez que alterações nas condições físico-químicas podem promover a liberação de metais previamente retidos, ampliando sua biodisponibilidade e os riscos ambientais associados.

Os processos de deposição de metais pesados em solos de praia são fortemente influenciados pelas características geomorfológicas e hidrodinâmicas dos ambientes costeiros. Solos arenosos possuem granulometria grossa, alta permeabilidade e baixa

capacidade de adsorção, fatores que favorecem a rápida incorporação de material particulado depositado pela via atmosférica ou transportado pelo escoamento superficial. Em regiões influenciadas por operações portuárias e industriais, a deposição atmosférica, resultante de processos de fundição, britagem, moagem e transporte de minérios, assume papel central, sendo amplamente descrita em estudos sobre ambientes costeiros degradados (LACERDA et al., 1987; LACERDA et al., 2007). O transporte hidráulico também desempenha função relevante: correntes estuarinas, ressacas e variações sazonais de maré podem redistribuir metais aderidos a sedimentos finos, depositando-os em faixas arenosas, como observado em diversas praias da Baía de Sepetiba. A dinâmica de deposição nesses ambientes explica, em grande parte, a heterogeneidade espacial encontrada nos teores de metais em solos arenosos, não necessariamente relacionados à proximidade direta de fontes emissoras, um padrão já registrado em estudos anteriores sobre circulação da baía (ARAUJO et al., 1998; CLARK, 2001) e corroborado pelos resultados. Assim, estes solos funcionam como marcadores ambientais eficientes, refletindo tanto os aportes recentes de contaminantes quanto a evolução temporal dos impactos.

RISCOS AMBIENTAIS E ECOTOXICOLÓGICOS ASSOCIADOS

A presença de metais pesados nos solos costeiros representa risco significativo para os ecossistemas e para a saúde humana, dada sua persistência, potencial acumulativo e toxicidade. Elementos como Pb, Cd, Hg, As, Cr e Ni são particularmente preocupantes porque não exercem função biológica conhecida e podem desencadear efeitos adversos mesmo em concentrações reduzidas (TORQUETI, 2019; COSTA, 2010; FERREIRA & WERMELINGER, 2013). A mobilidade desses metais em solos arenosos facilita sua migração para águas intersticiais, incorporando-se à dieta de organismos bentônicos e propagando-se por cadeias tróficas. Consequências registradas incluem alterações fisiológicas, redução da fertilidade, comprometimento de processos metabólicos, carcinogenicidade e neurotoxicidade em diferentes grupos de organismos (KRIEGER, 2014; GONZALEZ, 2016). Para populações humanas, o risco emerge tanto pelo consumo de pescado contaminado quanto pelo contato direto com solos e águas afetadas. Em regiões como a Baía de Sepetiba, com histórico de passivos ambientais e forte dependência social da pesca artesanal, esses riscos tornam-se ainda mais críticos. A caracterização e monitoramento dos teores de metais pesados em solos, portanto, não apenas fornecem diagnóstico ambiental, mas constituem etapas essenciais para avaliar danos potenciais e orientar estratégias de mitigação e gestão ambiental eficaz.

A Baía de Sepetiba como Área de Risco para Contaminação por Metais Pesados

A Baía de Sepetiba, localizada no estado do Rio de Janeiro, apresenta um espelho d'água de aproximadamente 305 km², com forma alongada e limites definidos pelo continente ao Norte e Leste, pela Restinga da Marambaia ao Sul e pela Baía de Ilha Grande a Oeste (ARAUJO et al., 1998)

Sua localização estratégica é amplamente reconhecida e a insere em um eixo logístico fundamental para o beneficiamento e o escoamento de minérios do Quadrilátero Ferrífero.

Historicamente, ambientes estuarinos como a Baía de Sepetiba atraem empreendimentos industriais e portuários devido à sua capacidade de abrigar operações de transporte e processamento de cargas, o que resulta em crescente pressão antrópica sobre o ecossistema (CLARK, 2001)

Desde meados do século XX, o desenvolvimento industrial e a instalação de grandes complexos metalúrgicos, siderúrgicos e mineradores intensificaram o lançamento de resíduos no ambiente, causando alterações severas, como redução de áreas de manguezais, contaminação da água, impactos sobre a fauna e flora e diminuição significativa da atividade pesqueira (SILVA, 2023)

Diversos estudos indicam que a Baía de Sepetiba encontra-se altamente contaminada por metais pesados oriundos de fontes industriais. Entre os elementos mais reportados estão Zn, Cd, Cu e Pb, associados sobretudo às indústrias piro-metalúrgicas e às operações do Porto de Itaguaí (LACERDA et al., 2007; LACERDA et al., 1987)

Já na década de 1980, a baía era considerada moderadamente contaminada, apresentando níveis de metais comparáveis aos observados no Golfo de Veneza e em Long Island, porém com tempo de exposição industrial muito menor do que nessas regiões, o que reforça o impacto acelerado das atividades instaladas em seu entorno (LACERDA et al., 1987). A Baía de Sepetiba continua a receber aportes significativos de material particulado metálico devido à operação contínua de pátios de minério, terminais de embarque, siderúrgicas e áreas industriais adjacentes.

A influência hidrodinâmica também desempenha papel essencial, já que a dispersão de contaminantes ocorre por transporte e sedimentação ao longo da baía. Isso explica a ausência de um padrão claro que relate diretamente a proximidade das fontes emissoras com os níveis de contaminação observados em cada praia.

Em síntese, a Baía de Sepetiba constitui uma área de alta vulnerabilidade ambiental devido ao conjunto de fatores descritos: histórico de industrialização intensa, múltiplos focos ativos e passivos de contaminação, acidentes industriais significativos, e condições hidrodinâmicas que favorecem o transporte e redistribuição de metais pesados nos solos. Esses elementos justificam a relevância de monitoramento

contínuo, como o realizado pelo presente estudo, sustentado por técnicas analíticas como a EDXRF, capazes de produzir diagnósticos precisos sobre a extensão da contaminação na região.

TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X APLICADA À QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM SOLOS

A Fluorescência de Raios X (FRX) é uma técnica analítica amplamente utilizada para a determinação da composição química elementar de amostras em diferentes estados físicos, incluindo sólidos, líquidos, pastas e pós soltos

Trata-se de um método quantitativo que permite identificar e quantificar elementos presentes em uma amostra com base na emissão de radiação característica por parte dos átomos excitados. Essa técnica possui diferentes variantes, classificadas de acordo com o tipo de dispersão e o sistema de detecção empregados, destacando-se a Fluorescência de Raios X por Dispersão por Comprimento de Onda (WDXRF) e a Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF), sendo esta última a utilizada no estudo.

Historicamente, a FRX era conduzida majoritariamente por WDXRF, técnica baseada na Lei de Bragg e dependente de cristal difratômetro e detector sincronizados. Apesar de sua maior resolução espectral e capacidade de medir elementos ultraleves, o método apresenta menor eficiência e maior complexidade operacional em comparação à EDXRF (WEINDORF et al., 2014)

A EDXRF, por sua vez, tornou-se possível a partir do desenvolvimento de detectores supercondutores capazes de discriminar linhas espetrais próximas, como $K\alpha$ e $K\beta$, viabilizando análises rápidas, confiáveis e de caráter não destrutivo. Estudos indicam que a técnica apresenta baixa eficiência para raios-X de baixa energia, o que limita a detecção de elementos com número atômico inferior a 13; entretanto, essa restrição não compromete sua aplicação, voltado à quantificação de metais pesados nas areias da Baía de Sepetiba.

A técnica EDXRF fundamenta-se na excitação de átomos por radiação de alta energia. Quando a radiação incide sobre o material, parte dos elétrons das camadas internas é removida, gerando um estado excitado instável. O retorno do elétron ao estado fundamental provoca a emissão de fótons de raios X característicos, cuja energia é específica de cada elemento químico, permitindo sua identificação e quantificação (Manual ARL 9900, 2007; Beckhoff, 2006).

A análise por FRX oferece várias vantagens para o estudo de solos contaminados: é rápida, não destrutiva, exige preparo mínimo da amostra e permite análises qualitativas e quantitativas em poucos minutos. Por essas características, a técnica é amplamente utilizada em áreas como ciências dos materiais, geologia, arqueologia

e, especialmente, monitoramento ambiental. No contexto de solos arenosos contaminados por metais pesados, sua aplicabilidade se destaca pela capacidade de detectar elementos associados a processos industriais, como Fe, Zn, Cu, Cd e Pb, frequentemente presentes em regiões impactadas.

A FRX também foi aplicada ao monitoramento de contaminação em ambientes costeiros. Harikrishnan et al. (2016), por exemplo, utilizaram EDXRF para avaliar o risco ecológico em sedimentos da costa leste da Índia, enquanto Kim e Choi (2019) mapearam concentrações de Pb e Zn em praias da Coreia, demonstrando que a técnica é eficaz para identificar padrões espaciais de contaminação.

Esses estudos reforçam a adequação da FRX para o diagnóstico ambiental em áreas sujeitas à deposição de metais.

No contexto da Baía de Sepetiba, a utilização da EDXRF mostrou-se eficaz para quantificar os teores de elementos metálicos nas areias das praias avaliadas, permitindo observar tendências como o aumento expressivo de Fe, associado ao transporte e ao escoamento de minérios na região, e a heterogeneidade espacial da contaminação, sem relação direta com a distância das fontes emissoras, como discutido nos resultados do estudo.

A técnica, portanto, demonstrou potencial para subsidiar o monitoramento contínuo e a avaliação do avanço da contaminação, constituindo ferramenta relevante para gestão ambiental e identificação de áreas críticas.

ESTUDO DE CASO

Materiais E Métodos

I Locais de Amostragem

A coleta de amostras contemplou nove praias distribuídas nos municípios do Rio de Janeiro, Itaguaí e Mangaratiba, além de duas áreas consideradas potenciais fontes de contaminação: Ilha da Madeira e Ilha Guaíba. A escolha dos locais teve como base a proximidade com atividades industriais e portuárias, incluindo o Distrito Industrial de Santa Cruz, o Complexo Portuário de Itaguaí, áreas de operação e estocagem de minérios e unidades metalúrgicas. As Figuras 1 e 2 ilustram o modelo de seleção dos pontos de amostragem e a divisão das áreas em quadrículas para retirada das amostras.



Figura 1. Ilustração de modelo de seleção de locais para extração de areia. Fonte: Elaboração própria



Figura 2. Áreas quadriculadas da Praia Sapinhoera (Ilha de Itacuruçá) / Fonte: Elaboração própria



Figura 3. Localização das praias e das áreas ocupadas pelas fontes de contaminação. (Adaptado do Google Maps)

I Coleta de Amostras

A coleta seguiu rigorosamente os procedimentos especificados na norma ABNT NBR 10007:2004, que estabelece diretrizes para amostragem de solos contaminados. O método foi executado em quatro etapas principais:

- I Setorização da praia: cada praia foi dividida em três regiões: extremo esquerdo, extremo direito e região central, conforme ilustrado na Figura 1.
- I Delimitação da área de coleta: em cada setor, selecionou-se uma área de 400–500 cm², posteriormente subdividida em quadrículas, como demonstrado na Figura 2.
- I Retirada das amostras: em cada quadrícula, uma amostra foi coletada utilizando pá manual, conforme estabelecido pela norma para profundidades de até 20 cm.
- I Homogeneização: as quatro amostras de cada área foram misturadas em sacos tipo zip/clip, gerando três amostras compostas por praia.

As três amostras de cada praia foram então reunidas para gerar uma amostra final representativa, posteriormente encaminhada ao laboratório. Antes das análises, as amostras foram submetidas à secagem em estufa a aproximadamente 70 °C por 24 horas.

■ Preparação das Amostras para os Ensaios de FRX

Após a secagem, as amostras foram transferidas para recipientes específicos recomendados pelo Manual de Instruções da série EDX (2009). Cada recipiente foi preenchido com espessura mínima de 5 mm de amostra, como exigido pelo equipamento. As amostras preparadas foram então organizadas para análise.

■ Procedimentos de Análise por EDXRF



Figura 4. Espectrômetro de fluorescência de energia dispersiva de raios-X série EDX da Shimadzu – 800HS realizando os ensaios. Fonte: autora.

As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva da série EDX, modelo 800HS da Shimadzu (Figura 4). Os ensaios foram conduzidos no modo easy do software PCEDX, associado ao equipamento, em duas etapas de aproximadamente 100 segundos cada.

Durante as análises, o equipamento operou com: Tensão: 50 kV, Corrente: 30 μ A, Detector: Si(Li), mantido à baixa temperatura com nitrogênio líquido e Fonte de excitação: tubo de Rh (Ródio). Conforme orientação do fabricante, os picos associados ao elemento Rh foram desconsiderados na interpretação dos espectros por se tratar do material do próprio tubo de excitação utilizado nos ensaios.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises por Fluorescência de Raios X (FRX) permitiram quantificar os teores de metais presentes nas amostras de solos arenosos coletadas nas nove praias avaliadas

e nas duas áreas consideradas potenciais fontes de contaminação. As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados das análises realizadas para cada ponto, considerando a média e o desvio padrão, evidenciando uma predominância marcante do ferro (Fe) na maior parte das praias examinadas, o que reflete diretamente a influência das atividades de transporte, armazenamento e escoamento de minério de ferro na região portuária de Itaguáí.

Elemento	P. de Ponta Grossa		P. da Brisa		P. Dona Luiza		Ilha de Itacuruçá	
	Média	Desvio P.	Média	Desvio P.	Média	Desvio P.	Média	Desvio P.
Si	56,25	1,23	88,49	1,39	56,40	12,78	42,83	6,51
Al	7,34	4,34	3,27	2,18	16,43	21,91	2,50	3,08
Fe	9,30	5,00	2,63	1,04	12,13	6,14	15,85	4,33
Ti	2,97	0,33	1,73	0,76	9,73	4,73	15,60	4,44
K	10,66	1,90	1,34	0,39	1,53	0,66	9,85	1,64
S	1,30	0,37	1,19	0,19	0,80	0,85	0,50	0,33
Ca	11,44	2,47	0,75	0,31	2,09	1,00	7,73	2,40
Zr	0,16	0,06	0,11	0,01	0,11	0,10	4,49	3,05
Outros*	0,59	0,10	0,51	0,27	0,78	0,76	0,66	0,11
Total	100,00		100,00		100,00		100,00	

Tabela 2- Teores em % dos elementos que compõem as amostras das praias de Ponta Grossa, da Brisa, Dona Luiza e da Ilha de Itacuruçá.

* Somatório dos teores de Sr, Rb, Ge, V, Cu e Mn

Elemento	P. de Itacuruçá		P. de Muriqui		P. Grande		P. de Ibicuí		P. da Sororoca	
	Média	Desvio P.	Média	Desvio P.	Média	Média	Média	Desvio P.	Média	Desvio P.
Si	57,66	2,77	61,67	1,17	69,39	1,34	58,86	2,48	48,05	3,16
Al	7,60	4,51	5,17	3,49	6,22	1,67	0,00	0,00	2,06	2,75
Fe	13,12	2,46	9,71	0,76	6,70	2,14	4,81	0,32	35,08	1,91
Ti	2,21	0,43	2,09	0,50	1,19	0,43	1,81	0,08	9,00	0,66
K	11,44	1,61	13,04	0,92	12,17	0,70	9,38	1,05	4,14	0,24
S	0,66	0,14	1,21	0,13	1,04	0,69	1,70	0,07	0,68	0,06
Ca	6,65	0,72	6,22	0,33	2,41	0,26	22,66	3,66	0,06	0,08
Zr	0,14	0,07	0,30	0,14	0,08	0,05	0,33	0,18	0,33	0,22
Outros*	0,53	0,11	0,58	0,06	0,81	0,79	0,44	0,06	0,60	0,09
Total	100,00		100,00		100,00	100,00	100,00		100,00	

Tabela 3- Teores em % dos elementos que compõem as praias de Itacuruçá, de Muriqui, Grande, de Ibicuí e da Sororoca

* Somatório dos teores de Sr, Rb, Ge, V, Cu e Mn

A Figura 5 sintetiza os teores dos metais contaminantes (Al, Fe, Ti, K, Ca e Zr) nas praias, permitindo visualizar diferenças expressivas entre os locais amostrados. Os dados indicam que a Ilha de Itacuruçá apresenta os valores mais elevados de contaminação metálica, seguida pelas praias da Sororoca e de Itacuruçá (Mangaratiba). Na Ilha de Itacuruçá, destaca-se também a ocorrência de teores de Zr superiores a 2%, embora esse resultado não tenha sido estatisticamente validado devido ao elevado desvio-padrão observado.

No extremo oposto, a Praia da Brisa foi identificada como a área de menor contaminação, com ordem de abundância Si > Al > Fe > Ti > K > Ca > Zr. Esse resultado contrasta com o esperado, uma vez que a praia se localiza na porção interna da baía, onde a taxa de renovação hídrica é notadamente baixa (COPPE-UFRJ, 2018). Esse comportamento pode decorrer da orientação geomorfológica da enseada, voltada para a direção contrária ao fluxo predominante das correntes, reduzindo a deposição de contaminantes advindos das áreas industriais.

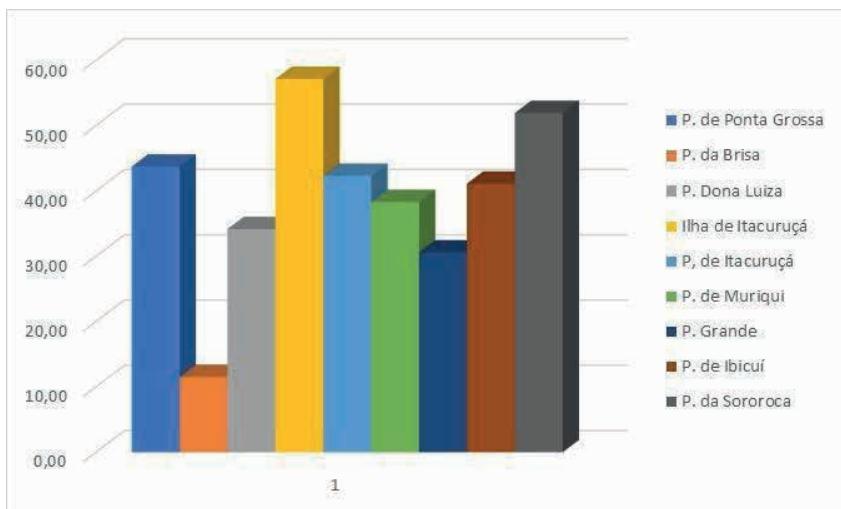


Figura 5. Teor dos metais contaminantes (Al, Fe, Ti, K, Ca e Zr) nas praias avaliadas

A heterogeneidade espacial da contaminação também é evidenciada pela Tabela 4, que apresenta as ordens de abundância dos elementos (exceto Si) em cada praia. A tabela demonstra que não há um padrão qualitativo ou quantitativo uniforme entre os locais avaliados. Enquanto algumas praias apresentam predomínio de Ca (Ponta Grossa, Ibicuí), outras são dominadas por Fe (Dona Luiza, Itacuruçá, Sororoca),

e outras por K (Muriqui e Praia Grande). Essa ausência de padrão reforça a conclusão de que os metais não se distribuem de forma previsível na Baía de Sepetiba.

Local de amostragem	Ordem de abundância dos metais
P. de Ponta Grossa	Ca>K>Fe>Al>Ti>Zr
P, da Brisa	Al>Fe>Ti>K>Ca>Zr
P, Dona Luiza	Fe>Ti>K>Ca>Zr
Ilha de Itacuruçá	Fe>Ti>K>Ca>Zr>Al
P, de Itacuruçá	Fe>K>Al>Ca>Ti>Zr
P, de Muriqui	K>Fe>Ca>Al>Ti>Zr
P, Grande	K>Fe>Al>Ca>Ti>Zr
P, de Ibicuí	Ca>K>Fe>Ti>Zr
P, da Sororoca	Fe>Ti>K>Al>Zr>Ca

Tabela 4- Ordens de abundância dos elementos (Sem considerar o Si)

Não foi observada correlação entre a concentração metálica e a distância às fontes emissoras. Embora a literatura frequentemente sugira maiores teores nas áreas mais próximas às descargas industriais, os resultados demonstram o oposto. A praia mais afastada das fontes consideradas, Sororoca, apresentou os maiores teores de Fe, comportamento atribuído aos processos hidrodinâmicos que redistribuem os sedimentos ao longo da baía, independentemente da proximidade das fontes. Esse entendimento é reforçado pela modelagem de circulação, a qual evidencia zonas de maior renovação hídrica que podem favorecer o transporte de materiais particulados metálicos para áreas mais distantes (COPPE-UFRJ, 2018).

A análise estatística dos dados confirmou ainda a consistência dos resultados obtidos. As Tabelas 2 e 3 mostram que a maior parte dos desvios-padrão foi inferior a 5%, validando a adequação da técnica EDXRF para o estudo das amostras. A única exceção ocorreu na Praia Dona Luiza, onde valores discrepantes de Si, Al e Fe na 3^a análise (devidos a erro de medição) levaram ao descarte estatístico dessa amostra.

Ao comparar esses resultados com a composição típica de solos arenosos apresentada na Tabela 1, observa-se um aumento significativo dos teores de Al, Fe, Ti, Ca e K, bem como o aparecimento de elementos como Zr e S, usualmente ausentes em areias brasileiras. Esses achados reforçam que os solos da Baía de Sepetiba apresentam composição química alterada em função das atividades portuárias e industriais e evidenciam a contaminação metálica crescente, ainda não registrada por estudos anteriores devido à inexistência de levantamentos sistemáticos na região.

Em síntese, os resultados obtidos por FRX demonstram que:

- a contaminação metálica nas praias da Baía de Sepetiba é significativa, heterogênea e não correlacionada com a proximidade às fontes;
- processos de transporte e sedimentação desempenham papel determinante na redistribuição dos contaminantes;
- os teores elevados de Fe e a presença de Zr e S indicam forte influência antrópica;
- a EDXRF mostra-se ferramenta eficaz para monitoramento ambiental em regiões costeiras complexas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados alcançados neste estudo evidenciam que os solos arenosos das praias avaliadas na Baía de Sepetiba apresentam alterações significativas em sua composição química, diretamente relacionadas às atividades industriais e portuárias instaladas na região. O ferro (Fe) destacou-se como o elemento mais abundante nas amostras, refletindo a intensa movimentação de minério de ferro no complexo portuário e reforçando a influência das rotas de transporte, beneficiamento e estocagem de materiais minerários sobre o ambiente costeiro. Além do ferro, outros elementos como alumínio, titânio, cálcio, potássio, zinco, cobre e chumbo apareceram em níveis consistentes com cenários de contaminação ambiental já documentados em estudos anteriores, indicando que a região permanece impactada por aportes metálicos provenientes de fontes ativas e de passivos históricos.

A distribuição dos metais ao longo das praias estudadas não apresentou um padrão uniforme e, sobretudo, não se mostrou dependente da proximidade direta das áreas industriais e portuárias. Algumas praias mais afastadas apresentaram teores mais elevados, enquanto praias internas mostraram menores concentrações. Essa heterogeneidade reforça a importância dos processos hidrodinâmicos na redistribuição dos contaminantes no interior da baía. A circulação estuarina, a ação das marés, das ondas e das correntes internas desempenham papel determinante na deposição e no transporte dos materiais particulados, evidenciando que a contaminação metálica na região é resultado de um sistema complexo e dinâmico, que não pode ser explicado apenas pela localização geográfica em relação às fontes.

Ao comparar as composições observadas com os valores naturais esperados para solos arenosos, verificou-se um aumento expressivo de vários elementos metálicos e a presença de outros que não são característicos desse tipo de solo. Esses achados confirmam o caráter antropogênico das alterações observadas e demonstram que os solos das praias atuam como receptores sensíveis às atividades desenvolvidas em seu entorno, acumulando contaminantes que podem representar riscos para a biota local e para o equilíbrio ecológico da região.

A utilização da técnica de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF) mostrou-se adequada e eficiente para a identificação e quantificação dos metais presentes nas amostras. A técnica permitiu análises rápidas, reproduutíveis e não destrutivas, características que a tornam especialmente útil em estudos ambientais que exigem avaliação de múltiplos pontos e tratamento cuidadoso das amostras. A sensibilidade da EDXRF para elementos relevantes ao diagnóstico ambiental reforça seu potencial como ferramenta de monitoramento contínuo em regiões costeiras sujeitas a pressões antrópicas intensas.

Os resultados obtidos confirmam que a Baía de Sepetiba se configura como uma área ambientalmente vulnerável, sujeita à influência direta e indireta de atividades industriais e portuárias que modificam a qualidade de seus solos e ecossistemas associados. O estudo demonstra a necessidade de manutenção de programas regulares de monitoramento, capazes de captar a evolução temporal da contaminação, identificar possíveis melhorias ou agravamentos e subsidiar ações de gestão ambiental voltadas à mitigação dos impactos.

Assim, este estudo reforça a relevância da aplicação da EDXRF em estudos ambientais e contribui para ampliar o conhecimento sobre a dinâmica da contaminação por metais pesados em solos arenosos da Baía de Sepetiba. Os resultados apresentados podem servir de base para futuras pesquisas, para a formulação de políticas públicas e para a implementação de estratégias de recuperação ambiental que considerem a complexidade do sistema estuarino e as particularidades do contexto industrial local.

REFERÊNCIAS

- BRAGA, P. F. A. et al. Areia quartzosa para aplicações industriais: caracterização. *XXVIII ENTM*, 2019.
- CAVALCANTE, P. M. T.; BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A. Mica. In: *Rochas Minerais Industriais*. CETEM, 2005.
- COPPE-UFRJ. Projeto Baías do Brasil – Baías de Ilha Grande e Sepetiba – RJ. Disponível em: http://www.baiasdobrasil.coppe.ufrj.br/assets/relatorios/rel_ilhagrande_sepetiba.html.
- HARIKRISHNAN et al. Estudo sobre contaminação por metais em sedimentos de Tamil Nadu usando EDXRF. [Referência conforme citado no TCC].
- KIM, S.-M.; CHOI, Y. Mapping heavy metal concentrations in beach sands using GIS and portable XRF data. *Journal of Marine Science and Engineering*, v. 7, n. 42, 2019.
- LA ABA, A. P. et al. Reduction of iron and manganese concentration in dug well water by

using Moramo beach sand as filter media. *IOP Conference Series: Journal of Physics*, v. 1153, 2019.

MANUAL ARL 9900. Thermo Fisher Scientific, 2007.

NBR 10007:2004. Amostragem de solo em leitos de secagem e lagoas secas.

O GLOBO. A Ternium concluiu a aquisição da Companhia Siderúrgica do Atlântico (CSA). Acesso em: 10 jul. 2023.

PAZ, M. O. C.; BARROS, R. F. Modernização e usos do território: impactos no cotidiano dos pescadores artesanais da Ilha da Madeira (RJ). In: *Anais do XI Seminário Nacional Espaços Costeiros*. Salvador, 2013.

SOUZA, M. T. et al. Caracterização de areias de quartzo do estado de Mato Grosso do Sul para aplicações industriais. *Cerâmica*, v. 60, 2014.

TORQUETI, R. Estudo por EDXRF dos sedimentos da Baía de Sepetiba. 2009.