

# RELAÇÃO ENTRE FRAÇÃO FINA E TOTAL NO MONITORAMENTO DE SEDIMENTOS CONTAMINADOS POR METAIS PESADOS NA REGIÃO PORTUÁRIA ESTUARINA DE RIO GRANDE

GUILHERME CORDOVA SANTOS<sup>1</sup>; FELIPE A. P. GARCIA<sup>2</sup>; NICOLAI MIRLEAN<sup>3</sup>; PAULO R. M. BAISCH<sup>4</sup>.

1. Graduando em Oceanologia, FURG, Laboratório de Oc. Geológica, Rio Grande-RS, [gcsoccean@gmail.com](mailto:gcsoccean@gmail.com)
2. Msc. Oceanografia Fis. Quim. e Geo., FURG, Laboratório de Oc. Geológica, Rio Grande-RS
3. Dr. Em Geoquímica Ambiental, FURG, Laboratório de Oc. Geológica, Rio Grande-RS
4. Dr. Em Geoquímica Marinha, FURG, Laboratório de Oc. Geológica, Rio Grande-RS

## Introdução

O monitoramento ambiental geoquímico realizado pelo Porto de Rio Grande tem por objetivo investigar a qualidade dos sedimentos superficiais da região portuária estuarina, visando o cumprimento da licença de operação do Porto. Este estudo vem sendo realizado desde o início de 2006 (BAISCH *et al.*, 2006; BAISCH *et al.*, 2007a; BAISCH *et al.*, 2007b; BAISCH *et al.*, 2008a; BAISCH *et al.*, 2008b; BAISCH *et al.*, 2009a; BAISCH *et al.*, 2009b) com a análise de contaminantes metálicos na fração granulométrica total dos sedimentos para comparação com os níveis de qualidade descritos na resolução Conama 344-2004.

A importância de se avaliar a qualidade geoquímica dos sedimentos se dá devido a estes serem o destino final dos contaminantes, quando comparado com os outros compartimentos ambientais (água e ar). O sedimento é o compartimento ambiental de maior estabilidade físico-química e, dessa maneira, tendem a concentrar de forma estável os contaminantes ambientais aportados para o ambiente hídrico. Essa característica faz com que os elementos e compostos contaminantes sejam encontrados nos sedimentos em concentrações muito superiores a coluna da água, assim como tem a capacidade de fornecer um registro do histórico de aportes ao ambiente. Um dos importantes fatores que controlam a adsorção e retenção dos metais no sedimento é o tamanho das partículas, sendo reconhecido que a maioria dos metais pesados está ligada à fração fina (< 63 µm) do sedimento, devido, principalmente, a elevada área superficial e o conteúdo de substâncias húmicas (Charlesworth *et al* 2000) . Existe, portanto, frequentemente uma correlação entre o tamanho das partículas e a concentração de metais no sedimento.

A resolução CONAMA 344/2004, utilizada como parâmetro de comparação neste monitoramento portuário, “estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado”, determinando *valores de alerta, nível 1 e nível 2* para as concentrações totais dos contaminantes presentes nos sedimentos, dependendo dos quais diferentes destinos devem ser dados ao material retirado. Essa legislação foi elaborada com o intuito de diagnosticar possíveis impactos causados pelos procedimentos de dragagem, avaliando a massa total de contaminantes que venha a ser mobilizada durante essas ações. No entanto, quando o intuito é de se realizar o monitoramento ambiental, a imposição em analisar a fração granulométrica total dos sedimentos pode estar sendo responsável por mascarar a distribuição geográfica dos impactos antrópicos ao estuário (Garcia *et al* 2008).

Assim, o presente estudo visou determinar os teores de contaminantes da fração fina (FF) e da fração total (FT) para compará-las quanto às concentrações de Chumbo, Cobre, Zinco, Níquel, Cromo e Mercúrio, com o objetivo de avaliar a importância destas frações granulométricas e, principalmente, avaliar se a análise da fração fina (<63µm) é realmente melhor indicada para o monitoramento ambiental dos sedimentos superficiais da região portuária estuarina da Lagoa dos Patos.

Os resultados expressos referem-se às atividades realizadas no segundo semestre de 2008 e primeiro semestre de 2009, abrangendo três campanhas amostrais do monitoramento ambiental portuário de Rio Grande, num total de 33 amostras. Foram analisadas as amostras superficiais de sedimentos, coletadas nos dias 11/08/2008, 10/11/2008 e 13/03/2009, aproveitando o suporte logístico das campanhas de amostragens realizadas pelo monitoramento ambiental geoquímico.

### Metodologia

A área de estudo situa-se na região portuária estuarina, próximo à desembocadura da Lagoa dos Patos (figura 1). As amostras coletadas concentram-se na região do canal de navegação (G1 a G9), tendo sido também amostrados um ponto controle (G0 a montante no estuário) e um ponto na área de descarte esutario de material de dragagens (G10) localizado a leste do canal de navegação.

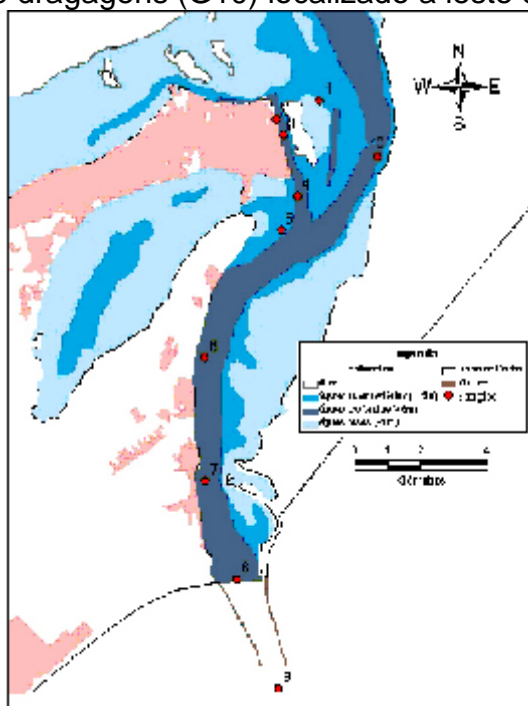


Figura 1. Estações amostrais do programa de monitoramento geoquímico da qualidade dos sedimentos (o ponto controle G0 encontra-se a montante no estuário).

As coletas foram realizadas com o auxílio de embarcação, utilizando-se um amostrador pontual do tipo Van-Veen livre de contaminação metálica ou orgânica.

No laboratório cada uma das amostras foi dividida em duas partes, uma parte destinada às análises granulométricas e a outra destina as análises químicas. As amostras destinadas às análises químicas foram dessalinizadas, secas em estufa e maceradas em gral da ágata. Para a fração fina, repetiu-se o mesmo processo descrito anteriormente, porém, as amostras foram peneiradas a úmido anteriormente a secagem em malha de tamanho <63 µm de porosidade para se atingir a granulometria esperada do sedimento.

Em seguida, ambas as frações (total e fina), foram submetidas às análises dos elementos metálicos: Chumbo, Cobre, Zinco, Níquel e Cromo, que foram efetuadas segundo a metodologia EPA 3050b com leitura por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama. O Hg dos sedimentos foi extraído através de um ataque sulfúrico e foi dosado através da técnica de vapor a frio com leitura por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

## Resultados e Discussão

Na análise da fração total dos sedimentos, pode-se observar uma relação da concentração dos contaminantes metálicos com a composição granulométrica (figura 2-a). Os pontos em que há predominância de sedimentos finos (silte e argila) são os que possuem a maior carga de contaminantes, enquanto que os pontos em que há predominância de sedimentos grosseiros (areia), a concentração do elemento cai. Isto indica que os contaminantes são mais abundantes na fração fina.

Já na análise da fração fina dos sedimentos (figura 2-b), as variações dos teores de contaminantes independem da composição granulométrica dos sedimentos. Estas pequenas variações, portanto, provavelmente são mais representativas da variação da situação ambiental nos diferentes locais.

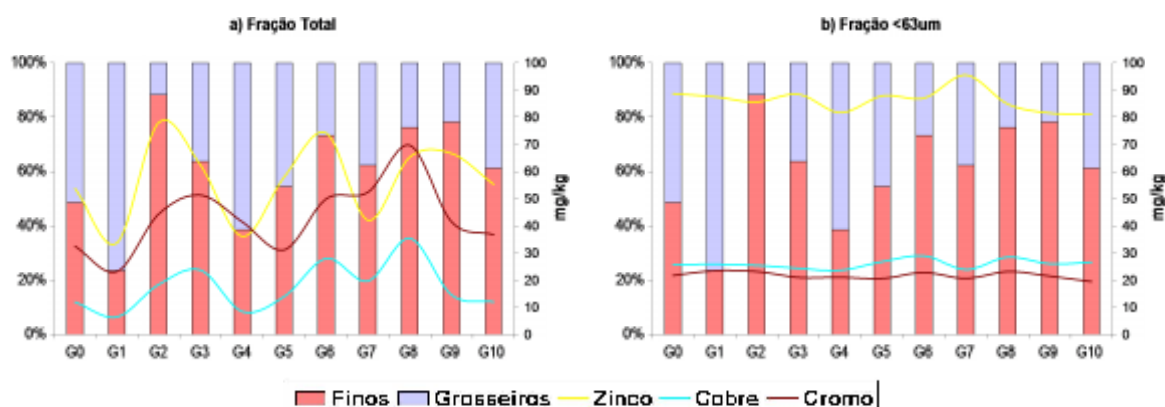


Figura 2. Relação da concentração dos elementos Zn, Cu e Cr com a granulometria dos sedimentos, durante a primeira campanha amostral.

O comportamento dos contaminantes acompanhando a variação granulométrica na análise da fração total ocorre para todos os elementos estudados (figura 3). Este método de avaliação condiz com um diagnóstico voltado para os procedimentos de dragagem, onde o risco ambiental do manejo dos sedimentos é proporcional ao teor de finos. Dessa maneira os sedimentos mais lamosos são os sedimentos mais contaminados em vista aos procedimentos de dragagem.

Quando se busca, porém, avaliar áreas mais ou menos impactadas, é importante que se faça a análise da fração fina dos sedimentos, onde os teores de contaminantes independem da granulometria (figura 3). Este tipo de análise apresenta-se mais indicado para estudos de monitoramento ou avaliação da condição ambiental, uma vez que as variações entre os pontos amostrados são representativas dos aportes dos contaminantes e não das condições morfodinâmicas (que regem a granulometria do local).

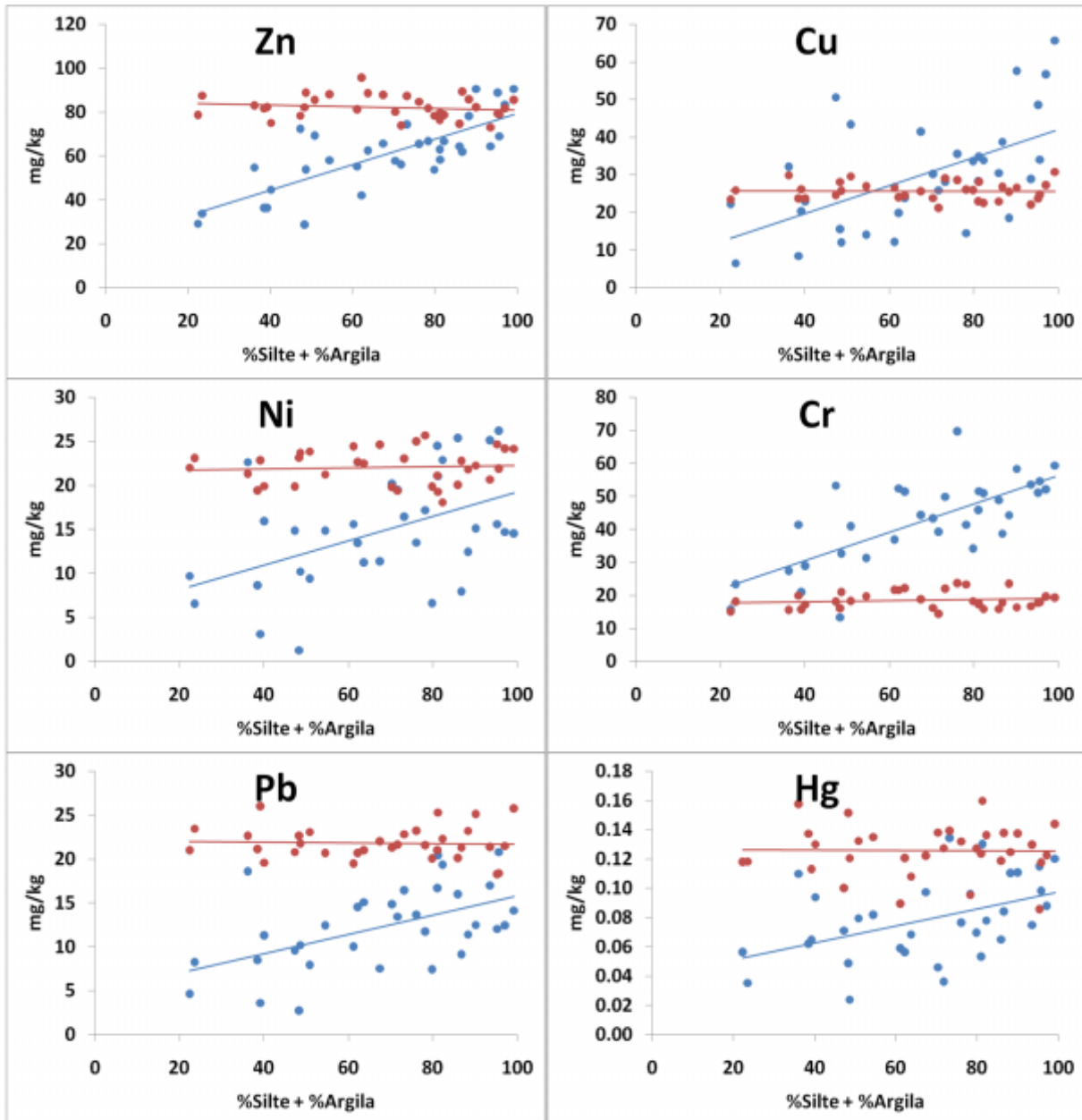


Figura 3. Relação da concentração de todos os elementos (fração fina em vermelho, e fração total em azul) com a contribuição granulométrica dos sedimentos finos (<63µm).

A maioria dos elementos apresentou teores mais elevados nas análises realizadas na fração fina dos sedimentos, fato que reitera a associação dos contaminantes com essa matriz. As exceções são o Cromo (de forma bastante evidente) e o Cobre (em algumas ocorrências), que apresentaram teores na fração total dos sedimentos superiores a fração fina.

A presença desses contaminantes ainda assim possui uma tendência de incremento diretamente proporcional ao incremento de finos na amostra. Isso indica uma presença desses elementos em partículas que, apesar do tamanho de grão areia, possuem equivalência hidráulica as partículas finas. Essas partículas podem ser fragmentos de grande razão superfície volume (possivelmente partículas achatadas ou laminares), e assim depositam-se concomitantemente ao material mais fino.

Essa característica leva a crer que os teores mais elevados em Cu e Cr na análise da fração total dos sedimentos possam ser oriundos de raspagens e

degradação de superfícies ou pinturas de maquinários (guindastes, tratores, embarcações, etc.) da região portuária. No entanto, a presença desses contaminantes na fração de maior granulometria dos sedimentos não pode ser atribuída exclusivamente a essas fontes, podendo parte dos teores serem ocasionados pela presença de minerais pesados na fração areia, ou capeamento dos grãos por filme de oxi-hidróxidos (também capazes de reter contaminantes).

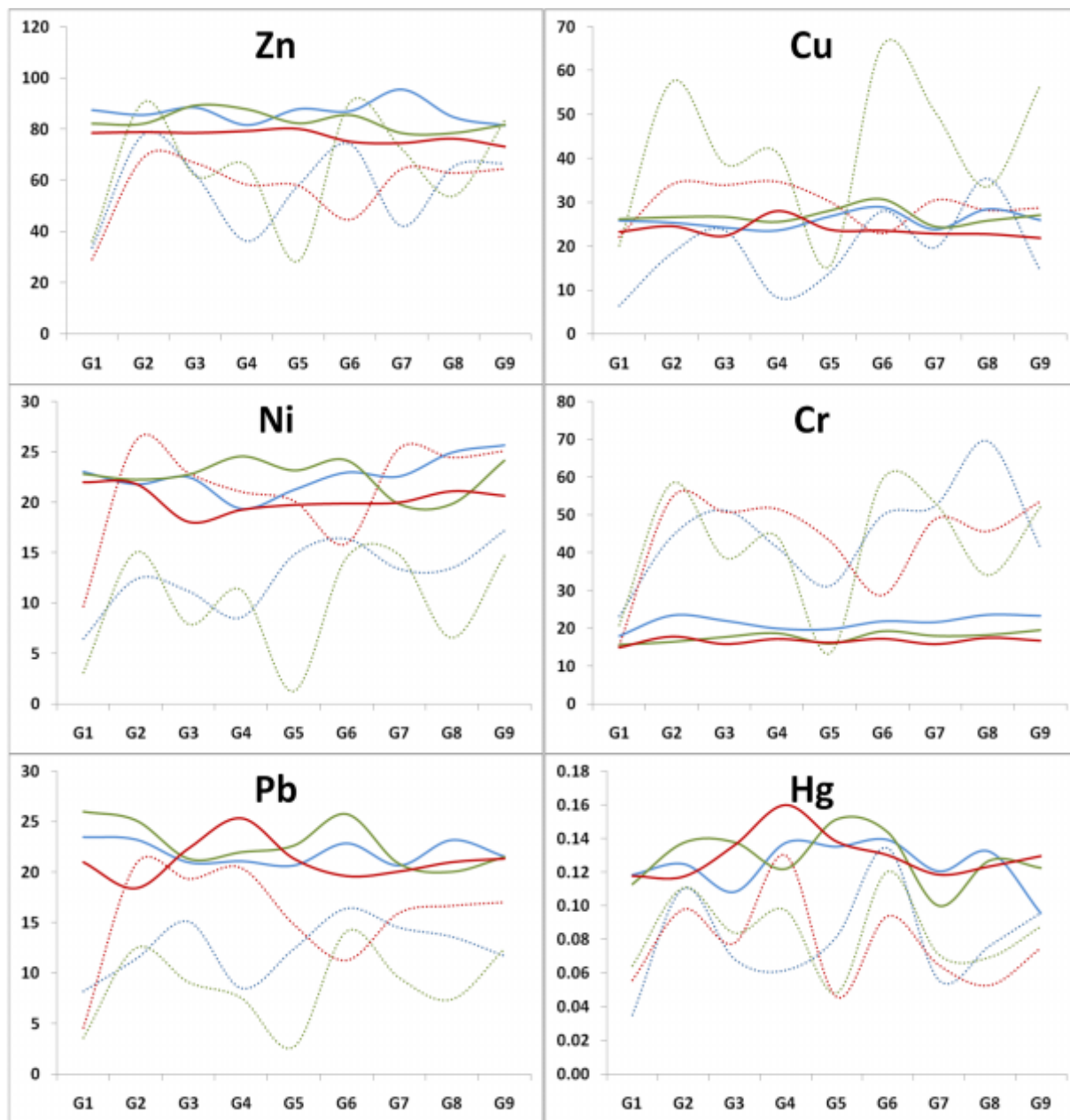


Figura 4. Concentração dos elementos estudados na fração fina (linha inteira) fração total (linha pontilhada) dos sedimentos do canal de navegação para as campanhas de 08/2008 (azul), 11/2008 (verde) e 03/2009 (vermelho).

Quanto a distribuição espacial, nota-se a presença dessas concentrações elevadas de Cu e Cr na fração total ao longo de todo o canal de navegação (Figura 4).

Para o Zn (Figura 4), considerando apenas a fração fina, nota-se que a região do Superporto (G5 – G7) possui teores menos estáveis ao longo do tempo, enquanto a demais zonas do porto possuem uma variação muito menor nos teores.

Já o Ni (também na fração fina somente) apresentou teores bastante variáveis, porém a região norte do Porto Novo (G1 e G2 na figura 4) se caracterizou por ser mais estável.

O Hg mostrou uma clara tendência, quando avaliada somente a fração fina, de teores mais elevados nas proximidades da ligação da área de navegação com o Saco da Mangueira (G3 a G5, figura 4). Essa enseada é considerada provável fonte desse elemento via lixiviação de suas margens impactadas por aterros contaminados (Cavalcante 2002; Mirlean et al 2004; Conceição 2005). Esse provável aporte fica mais evidente na campanha de 03/2009, onde ocorre um pico de concentração bastante destacado no ponto G4. Essa campanha foi realizada justamente após o período do ano em que predominam os ventos de nordeste, responsável por um fluxo de água enchente em superfície e vazante no fundo dessa enseada (Piovesan 2006), podendo assim transportar o material contaminado para a região do canal.

O Pb, contaminante com fontes bem estabelecidas na região (Vanz et al 2003; Mirlean et al 2005), apresentou uma distribuição com teores mais reduzidos na ligação com o Saco da Mangueira durante as duas primeiras campanhas quando comparado com a terceira (linha sólida em vermelho na Figura 4), realizada após o verão. O perfil de distribuição em 03/2009 quando comparado as demais campanhas, demonstra que a enseada em questão pode ser uma fonte também desse elemento durante o período de verão para o canal estuarino. O aporte de Pb a essa enseada ainda precisa ser melhor investigado, mas considera-se possível o transporte eólico de material contaminado dos solos da região urbana adjacente.

## **Conclusões**

A avaliação geoquímica dos sedimentos baseando-se na fração granulométrica total tem sua aplicação aos procedimentos de dragagem, onde se faz necessário conhecer a massa total de contaminantes a ser mobilizada de um local a outro no ambiente.

No entanto o estudo isolado na fração granulométrica total dos acaba por mascarar a real qualidade ambiental, ocultando áreas de aporte preferencial de certos contaminantes.

Dessa forma a abordagem de análise da fração fina dos sedimentos mostra-se mais eficiente, e portanto mais adequada a um monitoramento de qualidade ambiental.

Ainda assim, a aplicação de ambos os tratamentos em conjunto pode permitir identificar prováveis fontes difusas de alto potencial de alteração da composição geoquímica, como no caso do Cromo.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao Porto de Rio Grande por disponibilizar os dados do programa de monitoramento ambiental para a pesquisa. Agradecem também ao apoio da equipe do Laboratório de Oceanografia Geológica da FURG, e ao CNPQ pela concessão de bolsa.

## **Referências**

Baisch, P. R.; Mirlean, N.; Griep, G.; Casartelli, M. R.; Affonso, L. N.; Teixeira, N.; Garcia, F. A. P., 2007a. *Programa de monitoramento ambiental - Geoquímica*, In: Programa de monitoramento ambiental para o Canal de Acesso ao Porto de Rio Grande, bacia de evolução do Porto Novo e da Área de Descarte do material dragado - Relatório semestral 2007. FURG-SUPRG. LOG/DEGEO/SeGeq. 74 pp..



- Baisch, P. R.; Mirlean, N.; Griep, G.; Casartelli, M. R.; Affonso, L. N.; Teixeira, N.; Garcia, F. A. P., 2007b. *Programa de monitoramento ambiental - Geoquímica*, In: Programa de monitoramento ambiental para o Canal de Acesso ao Porto de Rio Grande, bacia de evolução do Porto Novo e da Área de Descarte do material dragado - Relatório anual 2006. FURG-SUPRG. LOG/DEGEO/SeGeq. 70 pp..
- Baisch, P. R.; Mirlean, N.; Griep, G.; Casartelli, M. R.; Affonso, L. N.; Teixeira, N.; Garcia, F. A. P., 2006. *Programa de monitoramento ambiental - Geoquímica*, In: Programa de monitoramento ambiental para o Canal de Acesso ao Porto de Rio Grande, bacia de evolução do Porto Novo e da Área de Descarte do material dragado - Relatório semestral 2006. FURG-SUPRG. LOG/DEGEO/SeGeq. 67 pp..
- Baisch, P. R.; Mirlean, N.; Griep, G.; Casartelli, M. R.; Affonso, L. N.; Teixeira, N.; Garcia, F. A. P., 2008a. *Programa de monitoramento ambiental - Geoquímica*, In: Programa de monitoramento ambiental para o Canal de Acesso ao Porto de Rio Grande, bacia de evolução do Porto Novo e da Área de Descarte do material dragado - Relatório anual 2007. FURG-SUPRG. LOG/DEGEO/SeGeq. 82 pp..
- Baisch, P. R.; Mirlean, N.; Griep, G.; Garcia, F. A. P.; Seus, E. R.; Santos, G. C.; 2008b. *Programa de monitoramento ambiental - Geoquímica*, In: Programa de monitoramento ambiental para o Canal de Acesso ao Porto de Rio Grande, bacia de evolução do Porto Novo e da Área de Descarte do material dragado - Relatório semestral 2008. FURG-SUPRG. LOG/DEGEO/SeGeq. 67 pp..
- Baisch, P. R.; Mirlean, N.; Griep, G.; Garcia, F. A. P.; Seus, E. R.; Santos, G. C.; 2009a. *Programa de monitoramento ambiental - Geoquímica*, In: Programa de monitoramento ambiental para o Canal de Acesso ao Porto de Rio Grande, bacia de evolução do Porto Novo e da Área de Descarte do material dragado - Relatório anual 2008. FURG-SUPRG. LOG/DEGEO/SeGeq. 95 pp..
- Baisch, P. R.; Mirlean, N.; Griep, G.; Garcia, F. A. P.; Seus, E. R.; Santos, G. C.; 2009b. *Programa de monitoramento ambiental - Geoquímica*, In: Programa de monitoramento ambiental para o Canal de Acesso ao Porto de Rio Grande, bacia de evolução do Porto Novo e da Área de Descarte do material dragado - Relatório semestral 2009. FURG-SUPRG. LOG/DEGEO/SeGeq. 77 pp..
- Cavalcante R. M. 2002. *Estudo da distribuição de mercúrio nos componentes principais do meio ambiente da zona estuarina da Lagoa dos Patos e áreas adjacentes*. Dissertação de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica FURG. CAPES. 87 p.
- Charlesworth, M.; Service, M. 2000. *Distribuição de metais pesados na fração fina (<63 µm) dos sedimentos superficiais da sub-bacia hidrográfica do rio Poxim – SE*. Biol. Envir, 100B, 1, 1.
- CONAMA, 2004. *Resolução nº 344. Diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. 25 de março de 2004. Publicada no DOU de 07/05/04*. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA Ministério do Meio Ambiente.
- CONCEIÇÃO, C. O. 2005. *Contaminação dos aterros urbanos por metais pesados no município de Rio Grande - RS*. Dissertação de Mestrado. Oceanografia Física, Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, CAPES. 115 p.
- Garcia, F. A. P.; Baisch, P. R. ; Mirlean, N. ; Griep, G. H.; 2008. *Subsídios legais e aspectos técnicos para monitoramento geoquímico de sedimentos*. In: Eliane Beê Boldrine; Carlos Roberto Soares; Eduardo Verdor de Paula. (Org.). *Dragagens Portuárias no Brasil - Engenharia, Tecnologia e Meio Ambiente*. 1 ed. Antonina: ADEMADAN; UNIBEM, MTC, v. 1, p. 136-142.
- MIRLEAN, N., BAISCH, P. & OSINALDI, G. 2004. *Mercury and Arsenic pollution in Patos lagoon estuarine sediments (BRAZIL)*. In: 4th International Symposium on Environmental Geochemistry in Tropical Countries, 2004, Rio de Janeiro. Environmental Geochemistry in Tropical Countries. v. 1, p. 14-16.
- Mirlean, N.; Robinson, D.; Kawashita, K.; Vignol, M. L.; Conceição, R.; Chemale, F.; 2005. *Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in*

*Southern Brazil using stable lead isotope ratios. Atmospheric Environment, vol 39, p 6204-6212.*

Piovesan, R. M. 2006. *Estudo do transporte de manchas de óleo na Lagoa dos Patos, por um modelo numérico.* Dissertação de Mestrado. Oceanografia Física, Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, PRH-27/ANP 82 p.

U.S.E.P.A.; 1996. *Method 3050B (SW-846): Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils.* Revision 2,12

Vanz, A.; Mirlean N.; Baisch P.; 2003. *Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: uma abordagem geoquímica.* Química. Nova. vol 26, p 25-29.