

METAIS TRAÇO NAS ÁGUAS PORTUÁRIAS DO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS, RS

BARBOSA, F. G.; WALLNER-KERSANACH, M. & BAUMGARTEN, M. G. Z.

Laboratório de Hidroquímica, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande (FURG),
96.201-900 Rio Grande - RS

*Corresponding author: fabibarbos@gmail.com

ABSTRACT

Barbosa, F. G.; Wallner-Kersanach, M. & Baumgarten, M. G. Z. (2012) Trace metals in port area waters on the Patos Lagoon estuary, RS. Braz. J. Aquat. Sci. Technol. 16(2):27-36. eISSN 1983-9057. The Rio Grande Channel, in the area of the Port of Rio Grande, receives direct and indirect contributions of trace metals, which can compromise the quality of the estuarine waters of the lagoon. In this study, data of trace metals studies from the monitoring program of the port area of the estuary, from 1996 to 2001, were interpreted. The objective was to evaluate the distribution of cadmium, copper, lead and zinc concentrations in the total fraction of surface waters along the port area, in areas known as Porto Novo, Superporto and São José do Norte located at the Rio Grande Canal. The results showed that only the cadmium and lead concentrations were different between summer/spring ($0.94 \mu\text{g.L}^{-1}$ Cd and $1.94 \mu\text{g.L}^{-1}$ Pb) and winter/autumn ($0.31 \mu\text{g.L}^{-1}$ Cd and $2.45 \mu\text{g.L}^{-1}$ Pb). Regarding the spatial variation, the concentrations of four metals analyzed did not differ between study areas. In terms of variations between the studied years, the metals lead, copper and zinc showed decreases of concentrations in the years 2000 and 2001, probably because dredging activities in the estuary which remobilized sediments, and thus releasing, diluting and dispersing the metals accumulated.

Keywords: cadmium, copper, lead, zinc, Rio Grande Channel

INTRODUÇÃO

Os estuários apresentam características ambientais únicas, que resultam em diversidades florí-faunísticas de notável importância e alta produtividade biológica (Clark, 2001). As margens de estuários são também locais privilegiados para a implantação de diversas atividades antrópicas, devido a sua localização e importância sócio-econômica (Kennish, 1997).

Dentre essas atividades se destacam as portuárias, que podem ocasionar distintos impactos ambientais na área estuarina, implicando em perturbações ambientais em diferentes magnitudes sobre biota, água e sedimento (Kennish, 1997). Estas atividades podem ser: i) processo de dragagem do canal de navegação, ii) disposição de diversos resíduos portuários, iii) navegação, iv) ocorrência de acidentes ambientais (derrames, incêndios e perdas de cargas) e v) descarga de resíduos pontuais ou difusos provenientes de plantas industriais estabelecidas ao redor da região portuária (Mirlean et al., 2001; Zhijia & Morrison, 2001; Bemvenuti et al., 2005; Hortellani et al., 2008).

Os metais traço, tanto os essenciais como cobre e zinco e não essenciais como cádmio e chumbo, encontram-se entre as principais constituintes dos aportes de atividades portuárias. Desta forma, devido a sua capacidade persistente e acumulativa, a presença elevada de metais traço pode ocasionar efeitos adversos aos ecossistemas estuarinos e, conseqüentemente, ao ser humano (Hortellani et al., 2008). Portanto, a determinação quantitativa de metais

traço em amostras de água é de grande importância, pois fornece dados relevantes tanto para o estudo de processos naturais, como de contaminações no meio ambiente.

No estuário situado ao sul da Lagoa dos Patos (RS), situa-se o município de Rio Grande (cerca de 200.000 habitantes), que se caracteriza pela presença de um importante complexo portuário, o Porto do Rio Grande, que é dividido em quatro zonas: Porto Velho, Porto Novo e Superporto e, ainda, a zona portuária que margeia a cidade de São José do Norte, que fica na margem do estuário oposta à cidade de Rio Grande. Estas zonas são, percorridas pelo Canal do Rio Grande, o qual é o escoadouro natural de toda a bacia de drenagem do sistema Lagoa dos Patos – Lagoa Mirim, ambas interligadas na zona costeira do estado.

O Canal do Rio Grande, que atravessa o estuário da Lagoa dos Patos, particularmente na área do Porto do Rio Grande, está submetido a sofrer impactos diretos e indiretos com a entrada de metais traço por meio de aportes domésticos, industriais, portuários, navais e pluviais, o que pode levar a uma relativa deterioração da qualidade das águas do estuário (Baumgarten & Niencheski, 1998). A qualidade ambiental do complexo portuário de Rio Grande, mais especificamente no Canal do Rio Grande, foi monitorada do período de 1996 à 2001 contemplando os compartimentos: água, biota e sedimento (Tagliani & Asmus, 1997; Baumgarten & Niencheski, 1998; Asmus & Tagliani, 2000; Asmus & Zamboni, 2001; Asmus et al., 2002; Asmus & Granato, 2004; Asmus et al.,

2008). No entanto, estes dados foram disponibilizados em relatórios isolados e restritos, e sem um padrão único de interpretação. Do período de 2001 à 2006 não ocorreram monitoramentos espaço-temporais na área portuária, mas apenas monitoramentos das atividades esporádicas de dragagem.

Desta forma, torna-se importante avaliar as variações espaciais nas concentrações de metais traço na água acompanhando o desenvolvimento portuário e industrial, particularmente no Canal do Rio Grande, decorrentes das diversas atividades antrópicas em torno desta área. Além disso, tais informações são de suma importância, pois além de toda importância ecológica do Canal do Rio Grande dentro do sistema do estuário, ainda suas águas foram classificadas como Classe C pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) (1995), no processo de enquadramento da parte sul do estuário, seguindo as recomendações da Resolução nº 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (1986), atualizadas na Resolução nº 357 do CONAMA (2005). As águas assim classificadas podem receber efluentes, desde que tratados para que sua composição química natural esteja em conformidade com os limites máximos recomendados na referida legislação.

No presente estudo foram compilados dados pretéritos de monitoramentos de metais traço ao longo da área portuária de Rio Grande, tendo como objetivo avaliar as variações nas concentrações de metais traço nas suas porções totais em águas superficiais da área portuária (Porto Novo, Superporto e São José do Norte) do Canal do Rio Grande – estuário da Lagoa dos Patos ao longo dos anos e determinar o grau de contaminação das águas em comparação com a legislação vigente.

MATERIAL E MÉTODOS

Localização e Caracterização da Área de Estudo

O Canal do Rio Grande tem extensão aproximada de 18 km, tendo uma largura variando entre 0,5 a 3 km e as profundidades do canal variam de 10 a 14 m (Niencheski et al., 1994; Castelão & Möller, 2003). Na margem oeste do canal estendem-se duas zonas portuárias: o Porto Novo e o Superporto. Junto a essas zonas existem áreas específicas com distintas atividades portuárias e plantas de indústrias de pescado, de refino de petróleo e de fertilizantes. Na margem leste do Canal do Rio Grande situa-se a zona portuária da cidade de São José do Norte (Figura 1).

No Canal do Rio Grande as marés astronômicas são insignificantes (aproximadamente 0,47 m), sendo a hidrodinâmica influenciada pelas interações entre os regimes pluviométricos e os ventos, definindo os

regimes de enchente e vazante (Möller et al., 2001). Situações de baixa estiagem pluvial e ventos de SE e SW tendem a forçar as águas marinhas para o interior do Canal do Rio Grande, estabelecendo o regime de enchente. Em contraste, ventos do quadrante NE e alta precipitação pluvial ocasionam o escoamento de água doce em direção ao mar, estabelecendo o regime de vazante (Castelão & Möller, 2003). Aproximadamente, 85% do total de água doce que entra no Canal do Rio Grande provem dos rios tributários localizados na parte superior da Lagoa dos Patos (Niencheski & Windom, 1994).

Posicionamento dos Pontos de Amostragem

Os pontos de amostragem de água destinada às análises de metais traço, definidos anteriormente pelos referidos estudos, foram ordenados segundo as zonas portuárias do Canal do Rio Grande: i) Porto Novo, ii) São José do Norte e iii) Superporto, que são subdivididas em setores, de acordo com a Superintendência do Porto de Rio Grande (Tabela 1). Para cada setor portuário foi indicado a sua destinação, o tipo de aporte

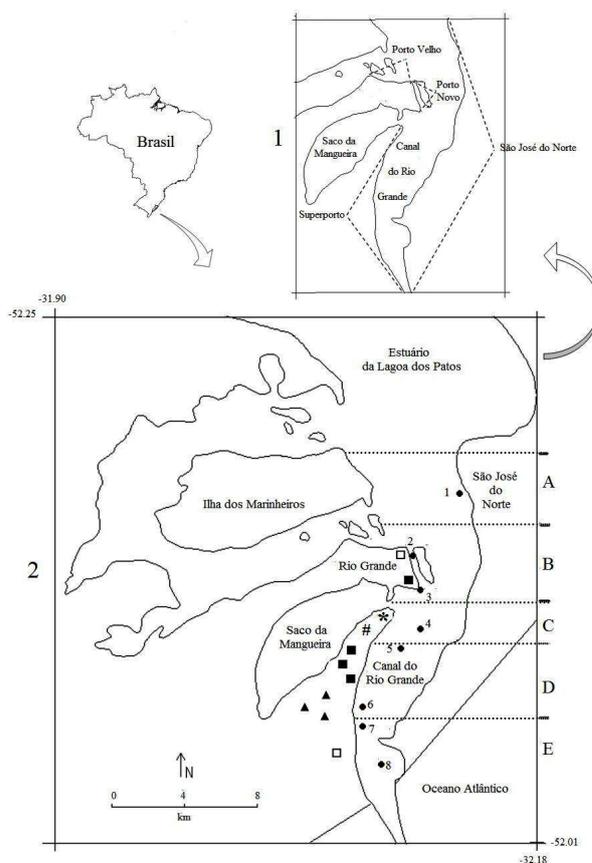


Figura 1 – Localização da área de estudo no estuário da Lagoa dos Patos. (1) Zonas portuárias do Rio Grande e (2) Posicionamento dos pontos de amostragem nas 5 regiões do Canal do Rio Grande (A, B, C, D e E) e os principais assentamentos industriais (□ = Indústria de processamento de pescado, # = Terminal de amônia, * = Terminal de petróleo, ▲ = Extração e refino de óleo vegetal e ■ = Indústria de fertilizante).

Tabela 1 – Posicionamento dos pontos de amostragem de acordo com os setores portuários ao longo do Canal do Rio Grande, incluindo a caracterização das zonas portuárias*, o tipo de aportes presentes** e os anos que ocorreram os estudos***.

Zona portuária e locais de amostragem	Setor portuário	Designação	Destinação	Tipo de Aporte	Estudos em:
São José do Norte (ponto 1)	3	Área de expansão	Atividades portuárias em geral	Navegação	2000 – 2001
Porto Novo (pontos 2 e 3)	3	Área de granéis sólidos	Operações de carga e descarga de granéis sólidos	Pluviais e portuários	1996 – 1997 – 2000 – 2001
	8	Área de fertilizantes	Operações de carga e descarga de fertilizantes (matérias-primas e derivados)	Pluviais e portuários	1996 – 1997 – 2000 – 2001
Superporto (pontos 4, 5, 6, 7 e 8)	1	Área de serviços	Prestação de serviços as atividades marítimo-portuárias	Industrial e doméstico	1996 – 1997 – 2000 – 2001
	2	Área de granéis líquidos e fertilizantes	Carga e descarga de petróleo e fertilizantes	Industrial	1996 – 1997 – 2000
	4	Área de granéis agrícolas	Carga e descarga de produtos agrícolas	Industrial	1996 – 1997 – 2000
	7	Terminal pesqueiro	Carga e descarga de pescados	Industrial	1996 – 1997 – 2000 – 2001
	10	Área de administração e manejo ambiental	Atividades de turismo e lazer com administração e manejo ambiental	Sem efluentes	2000 – 2001

* Baumgarten & Niencheski (1998), ** Almeida et al. (1993) e *** Tagliani & Asmus (1997), Asmus & Tagliani (2000) e Asmus & Zamboni (2001).

antrópico e o ano de estudo realizado em cada um destes setores, cujos dados foram usados para este trabalho.

Visando uma interpretação mais detalhada dos dados, a área portuária foi então dividida em 5 regiões, de acordo com a zona portuária, onde os pontos de amostragem foram localizados (Figura 1) e as coordenadas geográficas de cada região determinada (Tabela 2).

Amostragem e análise

Os dados brutos de metais traço foram compilados de três estudos elaborados entre o período de 1996 a 2001: i) agosto de 1996 (6 dias de amostragens) e janeiro de 1997 (3 dias de amostragens) – Estudo de Impacto Ambiental/Relatório de Impacto Ambiental (EIA/RIMA) (Tagliani & Asmus, 1997), ii) janeiro à dezembro de 2000 (amostragem mensal) – Monitoramento Ambiental do Porto do Rio Grande (Asmus & Tagliani, 2000) e iii) outubro de 2000 à março de 2001 (amostragem mensal) – Monitoramento Ambiental das Operações de Dragagem do Porto do Rio Grande – Fase 2 (Asmus & Zamboni, 2001). Foram consideradas as concentrações dos metais traço cádmio, cobre, chumbo e zinco em sua fração total analisados na água superficial ao longo da área portuária do Canal do Rio Grande no estuário da Lagoa dos Patos.

As amostras da água foram coletadas com garrafa de Niskin à 0,5 m de profundidade e imediatamente acidificadas em campo com 1 mL.L⁻¹ de 65% v/v de ácido nítrico HNO₃ Suprapur® da Merck. Após a amostragem as mesmas foram transportadas refrige-

radas para o laboratório. Os frascos foram previamente deixados imersos numa solução de 20% v/v de ácido nítrico HNO₃ p.a. por 5 dias, enxaguados e deixados imersos em água Milli-Q por 2 dias e novamente enxaguados. Todas as amostras foram preparadas e analisadas no Laboratório de Hidroquímica (FURG), onde foram digeridas com ácido nítrico concentrado segundo o método analítico descrito em APHA (2012). Após, 50 mL de cada amostra foi transferida para um béquer de teflon adicionando 3 mL de HNO₃ p.a. Merck e 2 mL de HCl p.a. Merck. O béquer semi-fechado foi colocado em placa de aquecimento à temperatura de 150°C. Quando o volume das amostras se reduziu a metade, as mesmas foram transferidas para tubos Sarstedt® graduados e o volume aferido a 50 mL. Para evitar a interferência dos elementos maiores inclusive do sal das amostras nas análises, cada amostra foi neutralizada inicialmente e passadas pela coluna de resina Chelex 100 (3-4 g de resina na forma sódica, pH 8; 200-400 Mesh; Bio-Rad) com uma velocidade máxima de fluxo de 2 mL.min⁻¹. Os metais da amostra ficaram acumulados na resina e a água salgada é descartada. Utilizando-se uma solução de 2 M de HNO₃ Suprapur®, da Merck, os metais foram eluídos

Tabela 2. Divisão da área de estudo em 5 regiões em função das latitudes dos setores portuários do Rio Grande.

Região	Latitude Superior	Latitude Inferior
Região A	32° 00'	32° 01'
Região B	32° 01'	32° 03'
Região C	32° 03'	32° 04'
Região D	32° 04'	32° 07'
Região E	32° 07'	32° 10'

obtendo-se um volume final de 25 mL. A função da coluna Chelex é de eliminar a matriz salina e ao mesmo tempo pré-concentrar a amostra (Pai, 1998).

Os metais cádmio, cobre, chumbo e zinco foram analisados por espectrometria de absorção atômica, com forno de grafite (GF-AAS), marca Zeiss modelo 5EA. A determinação do limite de detecção foi realizada através das leituras de branco e calculada segundo Christian (1994). Foi estabelecido o valor de três vezes o desvio padrão populacional (σ) para um número de 5 a 8 leituras de branco para cada elemento. O limite de detecção (LD) variou de 0,0046 à 0,0065 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o cádmio, 0,0011 à 0,0218 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o cobre, 0,0473 à 0,050 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o chumbo e 0,0025 à 0,0040 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o zinco.

Como controle de qualidade analítico foi utilizado o material de referência certificado água de rio (SLRS-4) e água estuarina (SLEW-3) do National Research Council Canada, estando os resultados dentro dos valores esperados. O percentual de recuperação do material de referência SLR-4 variaram de 82-110% para o Cd, 85-100% para o Cu, 87-110% Pb e 95-108% Zn, enquanto para o SLEW-3 o percentual de variação foi de 80-103% para o Cu, 100-120% para o Zn. Devido aos teores de Cd e Pb no SLEW-3 serem muito baixos, normalmente não são obtidos bons percentuais de recuperação na coluna Chelex-100 para ambos elementos.

Análise Estatística dos Dados

Inicialmente, foram testados os pré-requisitos exigidos para análises paramétricas, como normalidade e homocedasticidade (Zar, 1998). Para verificação da normalidade dos dados utilizou-se o teste de Kolmogorov-Smirnov e os testes de Cochran, Hartley e Bartlett para verificar a homogeneidade das variâncias. Entretanto, como os resultados não apresentaram distribuição normal, foram normalizados pela aplicação da função logarítmica decimal ($\log x$).

Os resultados foram testados em relação aos efeitos dos fatores definidos a seguir: i) 5 regiões de estudo (denominadas pelas letras A, B, C, D e E), ii) períodos de estudo (inverno/outono e verão/primavera) e iii) anos de estudo (1996, 1997, 2000 e 2001) através de análise de variância multivariada (MANOVA). Para comparação das médias a *posteriori* foi aplicado teste de Duncan.

Para os testes estatísticos foi adotado o nível de significância de 5% e o pacote computacional Statistica 5.1 (Stat Soft. Inc. 1996).

RESULTADOS

As concentrações de metais traço variaram significativamente ($p = 0,007$) entre os períodos de estudo (inverno/outono e verão/primavera), mas não indicando variações entre as regiões de estudo. Os resultados do teste de Duncan mostraram que as concentrações médias diferem significativamente somente para o cádmio e o chumbo nos períodos de estudo. O cádmio apresentou concentração média de 0,94 $\mu\text{g.L}^{-1}$ durante o período de verão/primavera e de 0,31 $\mu\text{g.L}^{-1}$ inverno/outono e o chumbo de 2,45 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no inverno/outono e de 1,94 $\mu\text{g.L}^{-1}$ verão/primavera (Figura 2).

Durante os anos de estudo foram observadas diferenças significativas ($p = 0,000$) na concentração de metais traço. O teste de Duncan demonstra decréscimos das concentrações de chumbo, cobre e zinco a partir de 2000, entretanto, esta tendência não foi observada para o cádmio. Em 1997, o chumbo, o cobre e o zinco apresentaram concentrações médias de 3,86 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 26,85 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 23,43 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente. Em 2000, estes mesmos elementos apresentaram um decréscimo nas concentrações médias de 1,66 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 5,25 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 10,94 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente (Figura 3).

DISCUSSÃO

Variações entre os períodos do estudo

As concentrações de cádmio e chumbo na água foram mais elevadas no verão/primavera e de chumbo no inverno/outono. Os acréscimos nas concentrações de cádmio nas águas do Canal do Rio Grande podem ser consequência da intrusão da água marinha durante a amostragem no período de verão-1997, caracterizado pela condição dominante de enchente no estuário. O cádmio retido no sedimento e na coluna d'água, na presença da abundância dos íons cloretos da água marinha, tende a formar complexos solúveis, mantendo esse metal na coluna d'água, processo semelhante observado por Elbaz-Poulichet et al. (1987) em estuários da China e França.

Os metais podem atingir o ambiente aquático por meio de várias fontes antrópicas (Forstner, 1993). Em ambientes estuarinos, as principais emissões de cádmio incluem aquelas associadas a efluentes domésticos, pesticidas e produção de fertilizantes (Niencheski et al., 2004; Mirlean & Roisenberg, 2006). Sendo assim, outro motivo desse acréscimo pode ser os lançamentos aéreos das indústrias de fertilizantes, que lançam entre outros resíduos, o cádmio. O cádmio está presente em rochas fosfatadas utilizadas na produção de fertilizantes e que este pode chegar facilmente ao meio hídrico circundante através de emissões aéreas (Mirlean & Roisenberg,

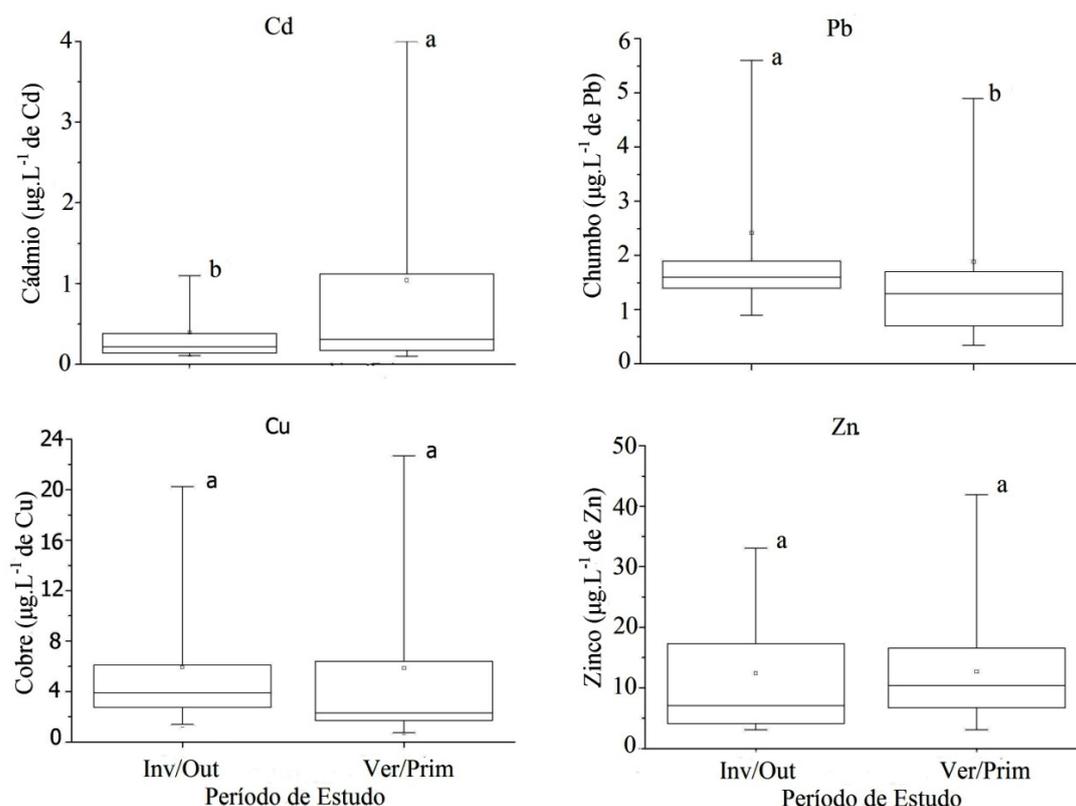


Figura 2 – Comparação entre as concentrações de metais traço nas águas superficiais da área portuária do Canal do Rio Grande – estuário da Lagoa dos Patos nos períodos de estudo (Inv/Out = inverno/outono e Ver/Prim = verão/primavera). Em cada período foram considerados os 4 anos em conjunto. A caixa representa os percentis 25% e 75%, a linha horizontal dentro da caixa representa a mediana e o ponto, a média. As barras de erro (*whiskers*) representam o mínimo e o máximo. As letras iguais representam médias estatisticamente semelhantes, ao nível de 5% de significância.

2006). No período de verão/primavera, a produção de fertilizantes é máxima nas indústrias do complexo portuário do Rio Grande (Baumgarten et al., 1995). Além disso, os resultados de cádmio do presente estudo corroboram os de Mirlean & Roisenberg (2006) e de Niencheski et al. (2004), que evidenciaram que as emissões aéreas das indústrias de fertilizantes enriquecem as concentrações de cádmio no meio hídrico circundante a área portuária do Rio Grande.

O aumento das concentrações de chumbo ocorreu em época diferente daquela registrada para o cádmio, pois foi no período de inverno/outono, quando predominou o regime de vazante durante as amostragens. A causa pode estar relacionada pelas maiores descargas de aportes de chumbo pelas atividades industriais na bacia de drenagem da Lagoa dos Patos (Windom et al. 1999), aumentando a contribuição de chumbo para o canal (Niencheski & Windom, 1994). Adicionalmente, o chumbo pode estar complexado com compostos orgânicos (ácidos húmicos e fúlvicos) comuns nas águas doces que chegam ao estuário e podem se acumular preferencialmente no sedimento, onde pode ser remobilizado através de mudanças de pH do meio e por fortes correntes (Who, 1995), as quais são predominantes durante o inverno e em

regime de vazante no estuário da Lagoa dos Patos (Garcia, 1998).

O acréscimo das concentrações de chumbo no período de inverno/outono pode ser também atribuído por várias fontes antrópicas, como lançamento de distintos efluentes domésticos, portuários e industriais ao longo do Canal do Rio Grande (Rosa, 2002). Vanz et al. (2003), analisando o chumbo proveniente das precipitações sólidas atmosféricas na cidade do Rio Grande e São José do Norte, constataram que as maiores concentrações de chumbo encontravam-se nas áreas próximas a cidade do Rio Grande e na região estuarina ao redor. Isto ocorre devido a poeira do ar da cidade do Rio Grande conter chumbo que pode variar de 4,0 à 1.165,0 mg.m^{-3} dependendo da área da cidade. A maior concentração da deposição atmosférica seca, nas margens do estuário da área industrial da cidade, tem como fontes a área de permanência de pescadores (devido às chumbadas), a parte da cidade antiga (tintas a base de chumbo) e a zona industrial (deposição atmosférica) (Mirlean et al., 2005). Os ventos, que são comuns na região, podem carrear esta poeira para as águas do estuário.

Contribuições atmosféricas significativas de chumbo no ambiente estuarino podem ter como outras

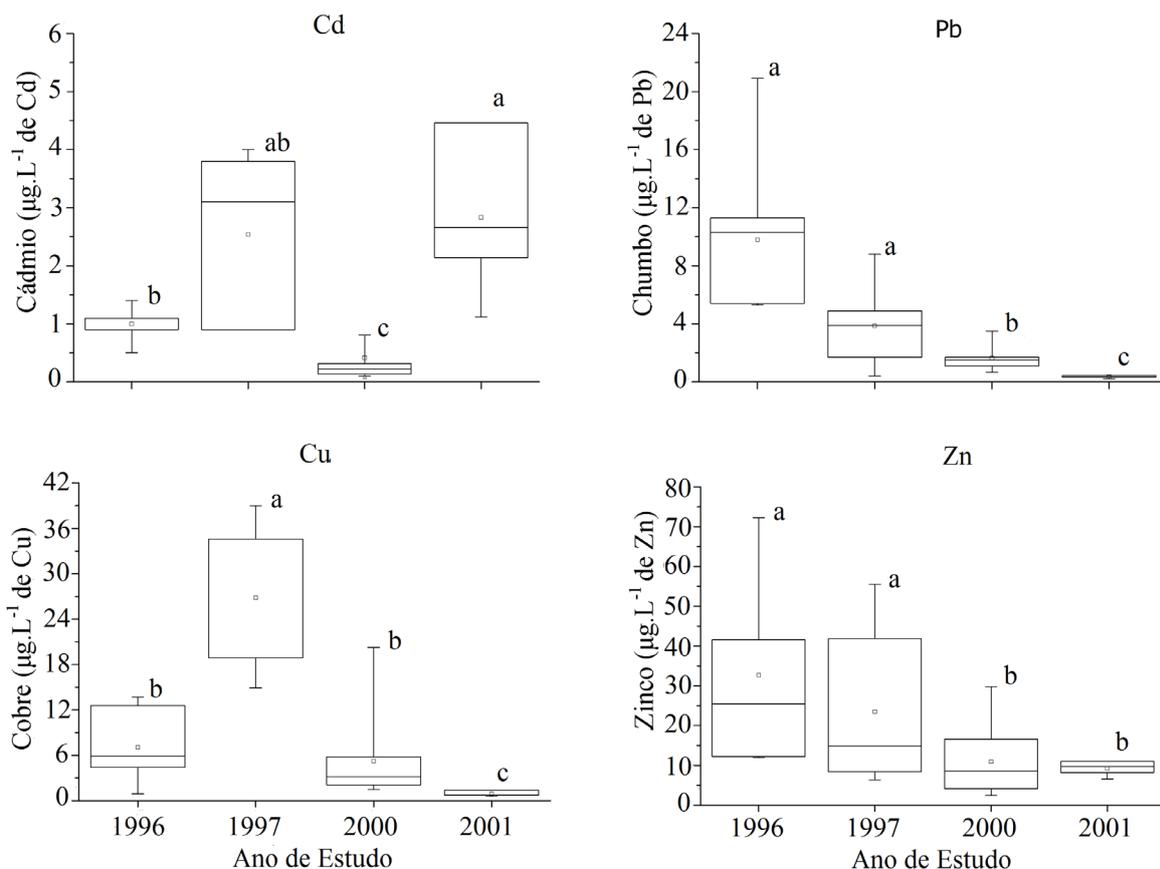


Figura 3 – Comparação entre as concentrações de metais traço ($\mu\text{g.L}^{-1}$) nas águas superficiais na área portuária do Canal do Rio Grande – estuário da Lagoa dos Patos nos anos de estudo. Em cada ano foram consideradas as 5 regiões em conjunto. A caixa representa os percentis 25% e 75%, a linha horizontal dentro da caixa representa a mediana e o ponto a média. As barras de erro (*whiskers*) representam o mínimo e o máximo. As letras iguais representam médias estatisticamente semelhantes, ao nível de 5% de significância.

fontes as provenientes da rocha fosfática utilizada na fabricação dos fertilizantes, tendo sua concentração variável de acordo com a origem da rocha (Sabiha-Javied et al., 2009). No entanto, a origem da rocha pode variar no uso industrial e a composição da mesma também, o que torna difícil correlacionar diretamente com o aporte para o estuário.

O chumbo pode também ser encontrado igualmente no petróleo e seus subprodutos, tendo como possível fonte as emissões oriundas da área portuária da cidade do Rio Grande. Tais emissões podem ocorrer tanto junto ao terminal de descarregamento do petróleo situado no Superporto, através de derrames acidentais durante as operações de carga e descarga, como também de combustíveis e lubrificantes oriundos de navios e embarcações, que podem ser liberados acidentalmente nas águas estuarinas.

Com excessão da contribuição atmosférica, as fontes de chumbo para o estuário são mais localizadas. A alta e variada hidrodinâmica da água no estuário, principalmente na área do canal, favorece a dispersão dos elementos em geral na coluna d'água

e variando suas concentrações durante os distintos períodos sazonais.

Variações entre os anos do estudo

As concentrações dos metais traço apresentaram decréscimos significativos nos anos de 2000 e 2001, de aproximadamente 1,6x para o Pb, 4,3x para o Cu e 4,0x para o Zn, independente da condição da salinidade no estuário. Exceção foi observada para o cádmio, cujas concentrações se elevaram, podendo indicar uma contribuição antrópica deste elemento no estuário.

O decréscimo nos teores de cobre, chumbo e zinco mostram que os processos de dragagens freqüentes na área portuária podem ter propiciado a melhoria da qualidade da água do canal, pelo menos em termos de contaminação por metais traço. A atividade de dragagem de sedimentos contaminados pode ocasionar uma redução significativa na concentração de metais no ambiente como um todo, embora este processo aumente os níveis de metais traço no material particulado na água no momento da

dragagem, devido à remobilização destes elementos do sedimento (Van den Berg et al., 2001). Granato (2005) também observou uma redução considerável nos teores de metais traço no sedimento do estuário da Lagoa dos Patos a partir do ano 2000.

Portanto, o decréscimo observado para os metais no presente estudo pode provir de um conjunto de fatores. Considerando que de Junho/1997 à Julho/1998 o fenômeno El Niño foi caracterizado como um efeito de intensidade forte, com o maior período de duração do evento em termos de precipitação acumulada (Grimm et al., 2000), o que favoreceu o predomínio e a alta descarga de água doce do estuário da Lagoa dos Patos (Garcia, 1998). Desta forma, a alta taxa de descarga normalmente remobiliza o sedimento de fundo, carregando consigo contaminantes para fora do estuário o que pode em parte ter influência sobre os decréscimos de metais nos anos de 2000 e 2001. Fatores como as atividades de dragagem no estuário da Lagoa dos Patos, além de um melhor controle dos riscos ambientais provenientes das diversas atividades urbanas, portuárias e industriais da região, podem em conjunto também terem favorecido o decréscimo das concentrações do cobre, zinco e chumbo na água estuarina.

Comparação entre as regiões portuárias e as legislações vigentes

As concentrações dos metais na água nas cinco regiões portuárias do Rio Grande não demonstraram variações significativas, embora tenham sido observadas algumas tendências nos aumentos dos teores de metais na água nestas regiões, que podem indicar contribuições de aportes antrópicos esporádicos ou quando não, são facilmente dispersos devido à alta hidrodinâmica do estuário.

O maior teor de cobre ocorreu no Porto Novo (região B) e Superporto (região D) ao longo do Canal do Rio Grande, em comparação com as concentrações registradas no Porto Velho por Baumgarten & Niencheski (1998), ao norte da cidade, onde frequen-

tam apenas embarcações pesqueiras, de transportes marítimos e comerciais, embora haja a presença de efluentes pluviais com ligações clandestinas de efluentes urbanos, além do lançamento de rejeitos de um estaleiro de pequeno porte situado na área (Almeida et al., 1993).

Nas áreas portuárias mais movimentadas, como no Porto Novo e Superporto, pode haver uma contribuição significativa de cobre nas margens do Canal do Rio Grande provenientes de tintas anti-incrustantes utilizadas em embarcações, as quais possuem óxidos de cobre em sua composição (Valkirs et al., 2003). A presença de um estaleiro de médio porte na área do Superporto na época da amostragem também pode ter contribuído com o aporte de cobre para o estuário. O cobre pode estar normalmente presente nos efluentes domésticos, oficiais e clandestinos, efluentes da refinaria de petróleo e efluentes de indústrias de fertilizantes (Niencheski et al., 2004). Entretanto, a exata fonte torna-se difícil de ser comprovada, já que as amostragens do presente estudo foram realizadas na área mais profunda do Canal do Rio Grande.

As concentrações de chumbo também foram mais elevadas no Porto Novo (região B), ultrapassando o valor encontrado na zona do Porto Velho (Tabela 3). Além da influência da atividade industrial no Porto Novo, seja via atmosférica, do carreamento de contaminantes da área da indústria para o estuário, demais causas estão ligadas aos aportes de efluentes pluviais presentes nessa área, muitos deles com ligações clandestinas de efluentes domésticos (Almeida et al., 1993). Efluentes domésticos podem ser fontes de chumbo e zinco para as águas receptoras (Förstner & Wittmann, 1983; Novotny, 1995).

Em geral, as concentrações máximas de cádmio ($3,80 \mu\text{g.L}^{-1}$), cobre ($39 \mu\text{g.L}^{-1}$) e zinco ($41,90 \mu\text{g.L}^{-1}$) estiveram abaixo dos respectivos limites máximos recomendados pela Resolução nº 357 do CONAMA (2005) e FEPAM (1995). No entanto, a região B (Porto Novo) evidenciou uma contaminação significativa de chumbo nas águas superficiais em 1996, com valores

Tabela 3 – Comparação das concentrações mínimas e máximas de metais traço das regiões B (Porto Novo), D e E (Superporto) frente aos valores mínimos e máximos da área portuária do Porto Velho do Rio Grande.

	Ano	Região	Cádmio ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Chumbo ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Cobre ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Zinco ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Presente Estudo	1996	Região B	0,90 – 1,40	11,30 – 20,90	4,90 – 13,70	-
		Região D	-	5,30 – 5,40	0,90 – 5,90	11,90 – 41,60
		Região E	-	-	-	-
Presente Estudo	1997	Região B	-	0,40 – 4,90	-	8,40 – 14,80
		Região D	0,90 – 3,80	3,50 – 8,80	18,90 – 39,00	6,40 – 41,90
		Região E	-	-	-	-
Porto Velho*	1996 - 1997	-	0,80 – 6,00	1,70 – 15,80	2,80 – 12,70	8,80 – 59,90
CONAMA Classe 2	2005	-	40	210	-	120
FEPAM Classe C	1995	-	5	10	50	170

acima de 10 µg.L⁻¹ valor referência da FEPAM (1995) (Tabela 3).

Avaliação geral espaço-temporal

As concentrações de metais ao longo do Canal do Rio Grande indicaram apresentar variações de acordo com o período sazonal, a condição hidrológica do estuário e o comportamento destes elementos no meio. Os maiores teores de cádmio no período de verão/primavera podem estar associados ao período de enchente no estuário, além das contribuições de efluentes domésticos e emissões das indústrias de fertilizantes. Entretanto, os teores de chumbo foram mais elevados no período de inverno/outono, com o aumento dos índices pluviométricos e predomínio de regime de vazante no estuário, situações que favorecem que estes metais estejam associados a compostos orgânicos comuns em águas doces e/ou a partículas de silte e argila. Como a maior fonte de chumbo ocorre nas áreas de permanência de pescadores, e através de deposição aérea na parte da cidade antiga e a zona industrial, este elemento pode ser carregado através de escoamento e vento para o estuário. Fontes de chumbo provenientes das áreas portuárias e da refinaria de petróleo também devem ser consideradas. Entretanto, apenas o chumbo evidenciou uma contaminação significativa nas águas superficiais em 1996, com valores acima dos limites estabelecidos pela FEPAM (1995).

As concentrações dos metais traço não apresentaram variação espacial significativa entre as regiões estudadas, provavelmente devido à alta hidrodinâmica do estuário, das distintas fontes pontais e difusas ao longo do Canal do Rio Grande. Mas, ocorreram decréscimos significativos de chumbo, cobre e zinco a partir do ano de 2000, independente da condição da salinidade no estuário. Exceção foi observada para o cádmio, podendo indicar uma contribuição antrópica permanente deste elemento no estuário.

O presente estudo demonstrou que o efeito El Niño, os processos de dragagens realizados ao longo do Canal do Rio Grande e o maior controle ambiental das indústrias quanto às suas emissões aéreas, podem ser fatores importantes para este decréscimo significativo das concentrações de metais na água estuarina ao longo dos anos estudados.

Conforme a avaliação dos estudos aqui apresentados foi possível verificar que as concentrações de metais possuem um comportamento distinto conforme a condição do estuário, devido a influência da penetração de água salgada, que de alguma forma está relacionada também ao período sazonal. Com base nessas informações e inserido no processo de licenciamento de operação do Porto de Rio Grande, desde 2006 até os dias atuais tem sido realizado um

monitoramento contínuo de metais e nutrientes nas águas da área portuária da cidade do Rio Grande, contemplando os 4 períodos sazonais do ano, para ser compreendido melhor o comportamento destes elementos no estuário, de forma, a fornecer subsídios para futuras mitigações de impacto neste ambiente. Os dados atuais do monitoramento do Porto do Rio Grande estão disponibilizados mediante requisição através do site <http://www.portoriogrande.com.br/site/index.php>.

AGRADECIMENTOS

Nossos agradecimentos a Superintendência do Porto do Rio Grande pelo financiamento dos estudos e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de Bolsa de Mestrado à primeira autora.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, M.T.A.; Baumgarten, M.G.Z. & Rodrigues, R.M. 1993. Identificação das possíveis fontes de contaminação das águas que margeiam a cidade do Rio Grande. Documento Técnico Oceanografia 06, Editora da Universidade Federal do Rio Grande – FURG. 30p.
- APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22 ed. Washington: Estados Unidos, 1496p.
- Asmus, M.L. & Tagliani, P.R.A. 2000. Monitoramento Ambiental do Porto do Rio Grande. Relatório Técnico. Universidade Federal do Rio Grande – FURG. 850p
- Asmus, M.L. & Zamboni, A.J. 2001. Monitoramento ambiental da dragagem de manutenção do Porto de Rio Grande. Relatório Final – Fase 1. Universidade Federal do Rio Grande – FURG. 197p.
- Asmus, M.L.; Freitas, D.M. & Zamboni, A.J. 2002. Monitoramento Ambiental da Operação de Dragagem de Manutenção do Porto do Rio Grande. Relatório Técnico Final – Fase 2. Universidade Federal do Rio Grande – FURG. 180p.
- Asmus, M.L. & Granato, F.C. 2004. Monitoramento ambiental da operação de dragagem no Canal de Acesso ao Porto de Rio Grande. Relatório Técnico. Universidade Federal do Rio Grande – FURG. 230p.
- Asmus, M.L.; Geraldi, R.M. & Silva, T.S. 2008. 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 Técnico Anual 2007. Universidade Federal do Rio Grande – FURG. 203p.
- Baumgarten, M.G.Z.; Niencheski, L.F. & Kuroshima, K.N. 1995. Qualidade das águas estuarinas que margeiam o município do Rio Grande (RS - Brasil): nutrientes e detergente dissolvidos. *Atlântica* 17(1): 17-34.
- Baumgarten, M.G.Z. & Niencheski, L.F. 1998. Avaliação da qualidade hidroquímica da área portuária da cidade do Rio Grande. Documento Técnico Oceanografia 09, Editora da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. 66p.
- Bemvenuti, C.E.; Angonesi, L.G. & Gandra, M.S. 2005. Effects of dredging operations upon soil bottom macrofauna on a harbor area Patos Lagoon estuarine region southern Brazil. *Braz. J. Biol.* 66(2): 573-581.
- Castelão, R. & Moller, O.O. 2003. Sobre a circulação tridimensional forçada por ventos na Lagoa dos Patos. *Atlântica* 25(1): 91-106.
- Clark, R.B. 2001. *Marine Pollution*. Oxford University Press. 161p.
- Christian, G.D. 1994. *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons. 832p.
- CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). 1986. Decreto nº 88.351 de 1º de junho de 1983. Art. 20. Resolução n 20 de 18 de junho de 1986. DOU de 30 de julho.
- CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). 2005. Decreto nº 99.274 de 17 de março de 2005. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. DOU de 18 de março.
- Elbaz-Poulichet, F.; Martin, J.M.; Huang, W.W. & Zhu, J.X. 1987. Dissolved Cd behavior in some selected French and Chinese estuaries: consequences on Cd supply to the ocean. *Mar. Chem.* 22(2-4): 125-136.
- FEPAM (FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL). 1995. Portaria SSMA nº 7, Norma Técnica 003/95. Enquadramento dos recursos hídricos da parte sul do estuário da Lagoa dos Patos. DOU, 24 de maio de 1995.
- Forstner, U. 1993. Metal speciation – general concepts and applications. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51(1-4): 5-23.
- Forstner, U. & Wittmann, G.T. 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag. 486p.
- Garcia, C.A.E. 1998. Características hidrográficas. In: Seeliger, U.; Odebrecht, C. & Castello, J.P (Eds.). *Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil*. *Ecoscientia*. 18-21pp.
- Granato, F.C. 2005. Subsídios técnicos para o restabelecimento de um plano de gerenciamento ambiental integrado do processo de dragagem do Porto de Rio Grande – RS. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande – FURG. 139p.
- Grimm, A.M.; Barros, V.R. & Doyle, M.E. 2000. Climate variability in Southern South America associated with El Niño and La Niña events. *Jour. Clim.* 13(1): 35-38.
- Hortellani, M.A.; Sarkis, J.E.S.; Abessa, D.M.S. & Sousa, E.C.P.M. 2008. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente. *Química Nova* 31(1): 10-19.
- Kennish, M.J. 1997. *Practical Hand Book of Estuarine and Marine Pollution*. CRC Press. 524p.
- Mirlean, N.; Baraj, B.; Niencheski, L.F.; Baisch, P. & Robinson, D. 2001. The effect of accidental sulphuric acid leaking on metal distributions in estuarine sediment of Patos Lagoon. *Mar. Pollut. Bull.* 42(11): 1114-1117.
- 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. *Atmos. Environ.* 39: 6204-6212.
- Mirlean, N. & Roisenberg, A. 2006. The effect of emissions of fertilizer production on the environment contamination by cadmium and arsenic in southern Brazil. *Environ. Pollut.* 143(2): 335-340.
- Moller, O.O.; Castaing, P.; Salomon, J.C. & Lazure, P. 2001. The influence of local and non local forcing effects on the subtidal circulation of Patos Lagoon. *Estuaries* 24(2): 275-289.
- Niencheski, L.F. & Windom, H. 1994. Nutrient flux and budget in Patos Lagoon Estuary (Brazil). *Sci. Total Environ.* 149(1-2): 53-60.
- Niencheski, L.F.; Windom, H. & Smith, R. 1994. Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil). *Mar. Pollut. Bull.* 28(2): 96-102.
- Niencheski, L.F.; Baraj, B.; Windom, H. & França, R. 2004. Background assessment and its anthropogenic contamination of Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, Al and Fe in the sediments of the Southern area of Patos Lagoon. *J. Coast. Res.* 39: 1040-1043.
- Novotny, V. 1995. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In: Salomons, W.; Förstner, U. & Mader, P (Eds.). *Heavy Metals: problems and solutions; Metal behavior in the environment*. Springer-Verlag. 33-52pp.
- Pai, S.C., 1988. Pre-concentration efficiency of Chelex-100 resin for heavy metals in seawater: Part 2. Distribution of heavy metals on a Chelex-100

- column and optimization of the column efficiency by a plate simulation method. *Anal. Chim. Acta* 211: 271-280.
- Rosa, M.L. 2002. Concentrações de metais pesados na biota e sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande – FURG. 244p.
- Sabiha-Javied, T.; Chaudhry, M.M.; Tufail, M. & Irfan, N. 2009. Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizers in Pakistan. *Microchem. J.* 91(1): 94-99.
- STAT SOFT, Inc. 1996. *Statistica for Windows (Computer Program Manual)*. Tulsa, Ok: Stat Soft, Inc., 2300. East 14th Street, Tulsa , Ok74104.
- Tagliani, P.R.A & Asmus, M.L. 1997. Estudo de impacto ambiental do Porto do Rio Grande, RS. Relatório Técnico. Universidade Federal do Rio Grande – FURG. 850p.
- Valkirs, A.; Seligman, P.; Haslbeck, E. & Caso, J. 2003. Measurement of copper release rates from antifouling paint under laboratory and in situ conditions: implications for loading estimation to marine water bodies. *Mar. Pollut. Bull.* 46(6): 763-779.
- Van Den Berg, G.A.; Meijers, G.G.A.; Van Der Heijdt, L.M. & Zwosman, J.J.G. 2001. Dredging-related mobilization of trace metals: a case study in the Netherlands. *Water Res.* 35(8): 1979-1986.
- Vanz, A.; Baisch, P. & Mirlean, N. 2003. Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado através de uma abordagem geoquímica. *Química Nova*, 26(1): 25-31.
- Zar, J.H. 1998. *Biostatistical analysis*. 4th ed. Prentice Hall. 736p.
- Zhijia, H.E. & Morrison, R.J. 2001. Changes in the marine environment of Port Kembla Harbour, NSW, Australia, 1975-1995: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 42(3): 193-201.
- Windom, H.L.; Niencheski, L.F. & Smith Jr., R.G. 1999. Biogeochemistry of nutrients and trace metals in the estuarine region of the Patos Lagoon (Brazil). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 48(1): 113-123.
- WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). 1995. *Inorganic Lead*. IPCS, Environmental Health Criteria 165. United Nations Environmental Program, International Labour Organization and WHO. Geneva, 300 p.

Submetido: Dezembro/2011
Revisado: Março/2012
Aceito: Julho/2012