

Poluentes no ambiente estuarino e efeitos da atividade de dragagem.

Valéria R. Bellotto¹, Kátia Naomi Kuroshima¹ e Fernanda Cecanho^{1,2}

¹- Laboratório de Oceanografia Química e Poluição Marinha. Centro de Ciências Tecnológicas da Terra e do Mar (CTTMAR), Universidade do Vale do Itajaí (UNIVALI). Rua Uruguai 458 – Itajaí- SC, CEP 88.302-202, bellotto@univali.br; kuroshima@univali.br ; ²- Endereço atual: Depto. de Geoquímica Ambiental Instituto de Química Universidade Federal Fluminense Campus do Valonguinho, Outeiro de São João Baptista s/n – Niterói – RJ, CEP 24210-007. cecanho@hotmail.com

ABSTRACT

The purpose of this chapter is to report and to discuss the presence and distribution of persistent pollutants (trace metals, pesticides and aromatic hydrocarbons) in the Itajaí-Açú estuarine system, its relationships with natural and anthropogenic processes and to evaluate in some way the degree of chemical contamination. The data for persistent organic pollutants, as pesticides and aromatic hydrocarbons, are scarce and there are no systematic studies on this matter developed in the estuarine region. On the other hand, there are a number of studies concerning the spatial and temporal distribution of heavy metals in the estuarine system, including sediments and particulate suspended matter. The available data allowed assessing the heavy metals contamination degree using the Enrichment Factor (EF) approach. The mean EF was of 2.5 for Cu, 5.5 for Zn, 1.5 for Cr and 6 for Pb in the sediments and of 0.85 for Cu, 3.0 for Zn, 0.21 for Cr and 2.5 for Pb in the suspended matter. The levels of chlorinated pesticides in the estuarine sediments are minor than 0.05 mg/kg and for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) the sediment concentrations are less than 0.7 mg/kg. The influence of dredging and hydrological factors on the distribution of the persistent pollutants is discussed, but the relative contributions of each one stays not clear at the moment.

Key words: heavy metals, persistent organic pollutants, suspended matter, estuarine sediment, chemical contamination

INTRODUÇÃO

Os estuários são economicamente importantes devido a sua elevada produtividade, sua proximidade com os centros urbanos, recebendo grandes quantidades de material orgânico e inorgânico, e pelo seu crescente uso para atividades de aquicultura (Mann & Lazier, 1991) e atividades portuárias. Atuam juntamente com as áreas costeiras como filtros seletivos, entre o continente e o oceano, retendo significativas quantidades de material alóctone (Schubel & Kennedy, 1984; Chester, 1990). Esta habilidade em reter ou remover o material dissolvido e particulado é determinado pelos padrões de circulação, que por sua vez são determinados pelos processos de mistura e têm importantes

considerações práticas e científicas (Schubel & Kennedy, 1984). Conhecendo-se esta capacidade podem ser adotadas medidas adequadas de manejo para uma variedade de problemas de poluição, como por exemplo, a acumulação de contaminantes nos sedimentos, enriquecimento de nutrientes, consumo de oxigênio dissolvido, entre outros. Por outro lado, os processos biogeoquímicos nestes ambientes promovem a reciclagem de elementos biogênicos, os quais podem ser exportados para a área costeira adjacente, aumentando as taxas de produção primária e secundária.

Diversas intervenções humanas, porém, podem gerar alterações expressivas nos processos naturais e causar sérios impactos para o próprio ecossistema estuarino e, também, para a zona costeira adjacente. Neste sentido, uma das intervenções mais relevantes é a atividade de dragagem, realizada frequentemente nos canais de acesso aos portos instalados no interior de estuários.

A dragagem de sedimentos do leito do rio pode gerar a remobilização de poluentes acumulados nos sedimentos e aumentar a biodisponibilidade destes na coluna de água, bem como transferir uma carga de poluentes para outras regiões, aonde naturalmente estes não chegariam.

O estuário do Rio Itajaí-Açú está localizado no compartimento denominado de Baixo Vale do Itajaí, e representa a porção terminal da maior bacia da vertente atlântica do Estado de Santa Catarina, a Bacia do Itajaí (Mais, 2003).

As primeiras áreas ocupadas no processo de colonização dessa bacia foram aquelas localizadas no entorno da Foz do Rio Itajaí-Açú, por volta do ano de 1850, enquanto a industrialização desta região teve início em 1880, com as primeiras indústrias têxteis, instaladas nos municípios de Blumenau e Brusque (Mais, 2003).

O estuário do Rio Itajaí-Açú recebe uma carga poluidora industrial e doméstica considerável de regiões como Blumenau, Gaspar, Brusque, Itajaí e Navegantes, que constituem atualmente um dos mais importantes polos industriais e urbanos do estado, cujas atividades principais são as indústrias têxteis, metal mecânica, de papel, além das indústrias de beneficiamento do pescado, no Município de Itajaí e Navegantes. Além disso, Itajaí possui um dos

principais portos do país e que teve suas instalações ampliadas nos anos recentes.

Entre as substâncias poluidoras, as que causam maior preocupação e danos ao ambiente e ao ser humano são aquelas persistentes no meio e que têm efeito cumulativo, tanto no ambiente como nos organismos, entre elas os poluentes orgânicos persistentes (ex.: pesticidas organoclorados e hidrocarbonetos de petróleo) e os metais pesados.

Os pesticidas organoclorados tiveram sua utilização proibida no Brasil há algumas décadas, porém, devido à sua elevada persistência no ambiente, ainda podem ser encontrados nos sedimentos de ambientes fluviais e estuarinos, onde podem ter chegado pelo escoamento superficial de solos cultivados e pela deposição atmosférica (Laws, 1993). De outro lado, os hidrocarbonetos de petróleo, entre eles os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), considerados os mais perigosos para a os organismos aquáticos e para o Homem, provêm da queima de combustíveis fósseis e podem chegar aos ambientes aquáticos, principalmente pelo escoamento superficial urbano, pelo lançamento proveniente de embarcações, pela deposição atmosférica (Laws, 1993)

No caso do Rio Itajaí, os metais pesados são provenientes principalmente das indústrias têxteis, metal mecânica e de papel que, como mencionado anteriormente, representam a maior parte das indústrias da região do Vale do Rio Itajaí. Por este motivo, a maior parte dos estudos ambientais realizados sobre o estuário do Rio Itajaí-Açú e discutidos neste capítulo têm enfatizado a avaliação dos níveis e distribuição de metais como cobre, cromo, zinco e chumbo, sendo escassas as informações sobre a contaminação por pesticidas e hidrocarbonetos. Os estudos realizados sobre a distribuição espacial e temporal de metais no estuário envolvem a análise de material particulado em suspensão e dos sedimentos superficiais, depositados em seu leito, por oferecerem registros mais consistentes da qualidade atual e pretérita do ambiente estuarino.

As discussões envolvem, também, a influência de atividades de dragagem e extração de areia na distribuição e mobilização desses e outros contaminantes no estuário.

Segundo Mais (2003) “Foi apenas em tempos recentes, que planejadores urbanos e estabelecimentos industriais passaram a se preocupar com o destino de seus efluentes. O município de Blumenau implantou tubulações para canalizar esgotos domésticos, enquanto construiu a primeira estação para tratamento destes resíduos, que, entretanto, atende apenas 1,5% da população. As grandes indústrias têxteis da região da Bacia implantaram estações de tratamento de efluentes, buscando tornar sua produção ecologicamente correta, com vistas ao exigente mercado exterior. Mesmo assim, são percentualmente reduzidas as ações efetivas de controle da poluição industrial e doméstica, no âmbito da Bacia do Itajaí”.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

A área de estudo considerada neste capítulo abrange o estuário do Rio Itajaí-Açú, desde a área próxima ao município de Ilhota, até a desembocadura no Oceano Atlântico, junto aos municípios de Itajaí e Navegantes (Fig.1), com uma extensão total de 35 km.

Na porção terminal do estuário há um compartimento denominado de Saco da Fazenda, mostrado em destaque na figura 1, que compreende uma área de baixa profundidade, caracterizada por uma intensa sedimentação e que sofreu ação de dragagem entre os anos de 1998 e 2002. Também o canal de acesso e a bacia de evolução do Porto de Itajaí, localizado no baixo estuário, passam por operações de dragagens regulares.

Neste capítulo são apresentados e discutidos dados sobre poluentes provenientes de diferentes estudos, realizados ao longo de quase uma década, desde o ano de 1994. Alguns abrangeram todo o estuário, enquanto outros detalharam a porção do baixo estuário, definido pelo limite máximo de ocorrência da cunha salina, ou a porção conhecida como Saco da Fazenda.

Além disso, a escala temporal, a frequência amostral e o tipo de material analisado também variaram entre os diversos estudos. Por este motivo, as metodologias de coleta e análise são descritas em detalhe a seguir.

Poluentes

São tratados neste capítulo os poluentes persistentes (metais, pesticidas e hidrocarbonetos de petróleo) no ambiente e de maior toxicidade para os

organismos aquáticos e para o Homem, com ênfase para os metais pesados, sobre os quais existem diversos estudos já realizados.

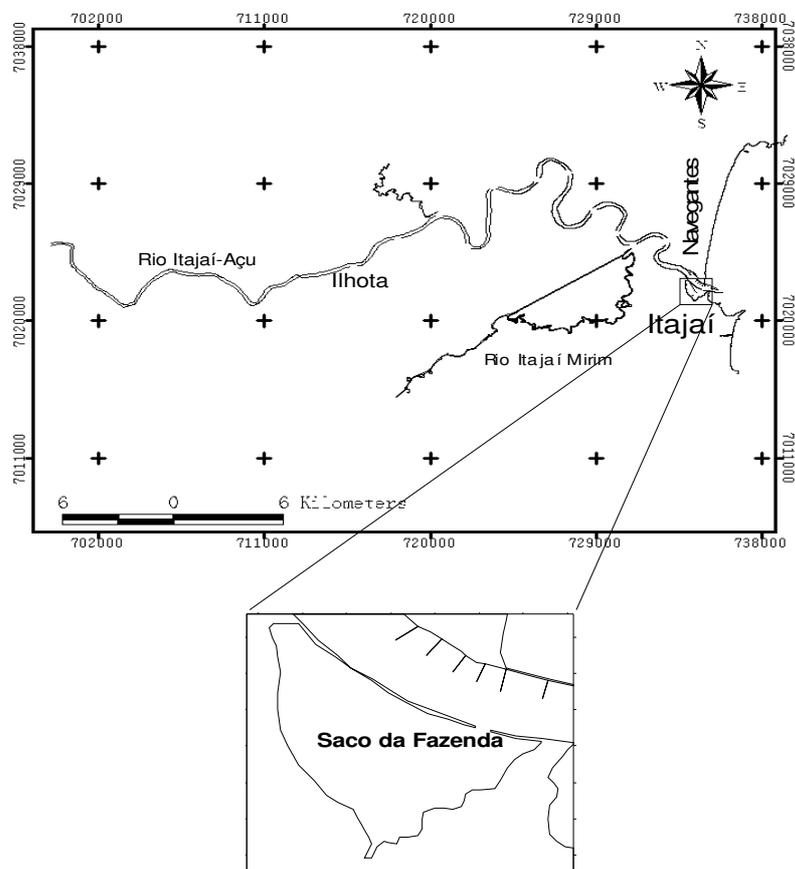


Figura 1. Mapa com a localização do estuário do Rio Itajaí-Açu com coordenada em UTM e, em destaque, o Saco da Fazenda.

Metodologia de Coleta

Entre agosto de 1994 e agosto de 1995 foi realizado o primeiro estudo amplo e sistemático sobre os processos biogeoquímicos do estuário do Rio Itajaí-Açu (Bellotto *et al.* 1995, 1997; Kuroshima & Bellotto, 1997). Nesse período foram coletadas e analisadas mensalmente amostras de água e material particulado em suspensão no estuário do rio Itajaí-Açu, para as determinações dos parâmetros físico-químicos e químicos. Foram monitorados 11 pontos de coleta, sendo um ponto fora da desembocadura do rio a, aproximadamente, 2 km desta e os restantes distribuídos em intervalos equidistantes ao longo do canal principal do rio, cobrindo os primeiros 20 km de

extensão, considerados aqui como a região do baixo estuário (Fig.1). As coletas foram realizadas em três profundidades (superfície, meio e fundo), com a utilização de garrafas de Niskin. Os parâmetros determinados foram: salinidade, oxigênio dissolvido, temperatura, pH, nutrientes inorgânicos e orgânicos, material em suspensão e metais pesados associados ao material particulado em suspensão. Neste capítulo são discutidos os resultados encontrados para os metais (Cu, Cr, Pb e Zn) associados ao material em suspensão; enquanto os demais parâmetros são discutidos no capítulo relativo à caracterização química do estuário.

Em outro estudo (Cechanho, 2003) foram determinados os níveis de metais (Cu, Cr, Pb e Zn) em amostras de sedimento superficial, coletadas em outubro de 2000, em 11 perfis transversais dispostos de forma equidistante (3-4 km) ao longo do estuário, desde o município de Ilhota, mais a montante do Rio (estação 1) até a desembocadura deste (estação 12) no oceano Atlântico, entre os municípios de Itajaí e Navegantes. Em cada perfil foram considerados 3 pontos de coleta: margem ativa, canal e margem passiva. Para amostragem do sedimento de fundo foi utilizada uma draga de fundo tipo Petite Ponar, confeccionada em aço inox.

Entre abril de 1999 e dezembro de 2001 foram monitorados os níveis de metais nos sedimentos superficiais do estuário e plataforma continental interna, para o impacto da atividade de dragagem. Foram monitorados os sedimentos de 7 pontos, descritos a seguir:

- estação 1: plataforma continental interna - representa as condições marinhas sem perturbação;
- estações 6 e 7 - condições estuarinas a montante da área de dragagem;
- estação 5: bacia de evolução e
- estações 2 a 4: canal de acesso ao Porto.

No Saco da Fazenda, os níveis de metais associados ao sedimento foram monitorados entre outubro de 1999 e dezembro de 2001, com o objetivo de avaliar o impacto da atividade de dragagem desta área, realizado neste período. Os sedimentos eram coletados em 7 pontos, sendo que as estações 1 e 7 localizavam-se nas porções mais internas do Saco da Fazenda.

Os únicos dados disponíveis sobre pesticidas organoclorados nos sedimentos do estuário datam de novembro-dezembro de 1998 e janeiro de

1999, quando foram coletadas e analisadas 14 amostras de sedimento da região do baixo estuário. Foram investigados os seguintes compostos organoclorados: Gama-BHC, Beta-BHC, Delta-BHC, Heptacloro, Heptacloro-epóxico, 4, 4' - DDE, Endrin, 4,4'- DDD, 4,4'- DDT, Endossulfan sulfato, Metoxiclor, 2,4 - D, Aldrin, Endossulfan I, Dieldrin, Endossulfan II e Endrin aldeído.

No ano de 2006 foram levantados dados sobre a presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) nos sedimentos na região do baixo estuário. Foram coletados e analisados sedimentos de 5 pontos, localizados ao longo do canal principal, entre a área próxima ao Saco da Fazenda e o ponto de deságue do Rio Itajaí-Mirim no Rio Itajaí-Açú (Fig.1).

Foram investigados os seguintes compostos: Acenaftaleno, Acenafteno, Antraceno, Benzo (a) antraceno, Benzo (a) pireno, Benzo (a) fluorantrenoi, Criseno, Dibenz (a, h) antraceno, Fenantreno, Fluorantreno, Fluoreno, Naftaleno e Pireno.

Métodos analíticos

Parâmetros físico-químicos da água

Os parâmetros físico-químicos (salinidade, oxigênio dissolvido, pH e temperatura) da água, monitorados entre os anos de 1994 e 1995, no estuário do rio Itajaí-Açú, foram determinados *in situ* com a utilização de um Multianalizador Horiba, modelo U-10.

Material particulado em suspensão:

A determinação do material particulado em suspensão (MPS) foi realizada por filtração a vácuo de um volume conhecido de amostra de água estuarina, em filtros Nucleopore de 0,45µm de porosidade, pré-lavados e pesados. Após a filtração, os filtros foram secos e pesados para determinação gravimétrica segundo metodologia descrita em Strickland & Parsons (1972).

Análise química de metais em material particulado e sedimento:

A extração dos metais Cu, Cr, Zn, Pb, associados ao material particulado foi realizada por digestão ácida e a quente, segundo metodologia descrita por Windom & Smith (1991).

No estudo realizado por Cecanho (2003) os sedimentos secos foram homogeneizados e peneirados com malha de 63 µm. Para a correção de tamanho de grão, foi selecionada a fração menor que 63 µm para a análise, por ser esta recomendada para este tipo de estudo, pois os metais apresentam maior reatividade com os sedimentos finos, devido sua alta polaridade e ao alto teor de matéria orgânica destes sedimentos (Salomons & Förstner, 1984).

Já nos monitoramentos realizados na área de influência da dragagem do estuário e do saco da Fazenda, as análises de metais foram realizadas nas amostras brutas de sedimento, ou seja, considerando todas as frações granulométricas que compunham cada amostra. Este procedimento é utilizado no caso de monitoramento de áreas dragadas para atender a legislação (Resolução CONAMA n° 344, 2004).

A extração dos metais dos sedimentos foi obtida por digestão ácida à quente, com HNO₃ e HF, em bloco digestor a 150⁰C, seguida de evaporação completa a 100⁰C e redissolução em HNO₃ 1% (Kurita & Pfeiffer, 1991).

As determinações quantitativas dos metais foram realizadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica (marca Perkin-Elmer, modelo 3110) com atomização por chama e atomização eletrotérmica (forno de grafite – Perkin Elmer, HGA 600).

As metodologias analíticas foram validadas com o uso de material de referência certificado (CRM 1646 a – sedimento estuarino).

Pesticidas organoclorados e hidrocarbonetos aromáticos nos sedimentos: foi empregado o método EPA8270C, da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ESTUÁRIO DO RIO ITAJÁI-AÇÚ

Poluentes Orgânicos Persistentes (Pesticidas e HPAs) nos sedimentos

Os sedimentos do baixo estuário, coletados entre novembro de 1998 e janeiro de 1999 não apresentaram resíduos dos pesticidas organoclorados investigados, mencionados anteriormente neste capítulo. O limite de detecção

da técnica analítica empregada para todos os compostos determinados foi de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Dois fatos podem explicar estes resultados. Primeiro, a região do estuário, de onde foram coletadas as amostras de sedimento, sofrem intensas e periódicas atividades de dragagem, o que pode ocasionar a remoção e remobilização destes e outros poluentes dos sedimentos. Segundo, os pesticidas organoclorados foram proibidos há cerca de duas décadas no país e, apesar de apresentarem alta persistência no ambiente, podem ter sofrido degradação ao longo do tempo, desde que cessaram suas descargas no ambiente. Estes dois fatos, somados, poderiam explicar a ausência desses poluentes nos sedimentos do estuário.

Não foram encontrados, também, vestígios de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) em sedimentos coletados no baixo estuário em novembro de 2006. O limite de detecção da técnica analítica empregada para todos os compostos determinados foi de $0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$. Como estes compostos continuam sendo lançados no ambiente, uma possível explicação para a ausência destes compostos nos sedimentos estuarinos, em uma região portuária e próxima a centros urbanos, seria a ação da atividade de dragagem na área, que removeria os poluentes já depositados e, ao mesmo tempo, impediria a acumulação mensurável destes compostos nos sedimentos. Esta hipótese é corroborada pela análise da distribuição espacial e temporal de sedimentos finos e de metais pesados nos sedimentos, durante o monitoramento da atividade de dragagem, entre 1999 e 2001. Segundo Schettini *et al.* (2002), a atividade de dragagem aparentemente evita a acumulação de poluentes nos sedimentos, porque evita o acúmulo e a compactação do sedimento na área dragada.

Metais pesados associados ao material particulado em suspensão (MPS)

Os fatores físicos e físico-químicos que exercem maior influência na distribuição média dos metais particulados no estuário do Rio Itajaí são: a vazão do rio, a concentração de MPS e a salinidade. Este último, representando principalmente a influência da concentração e composição mineralógica de material particulado de origem marinha, durante a entrada da cunha salina no estuário.

As variações temporais médias destes parâmetros, considerando-se todo o estuário e as três profundidades de coleta, são apresentadas a seguir (Fig. 2).

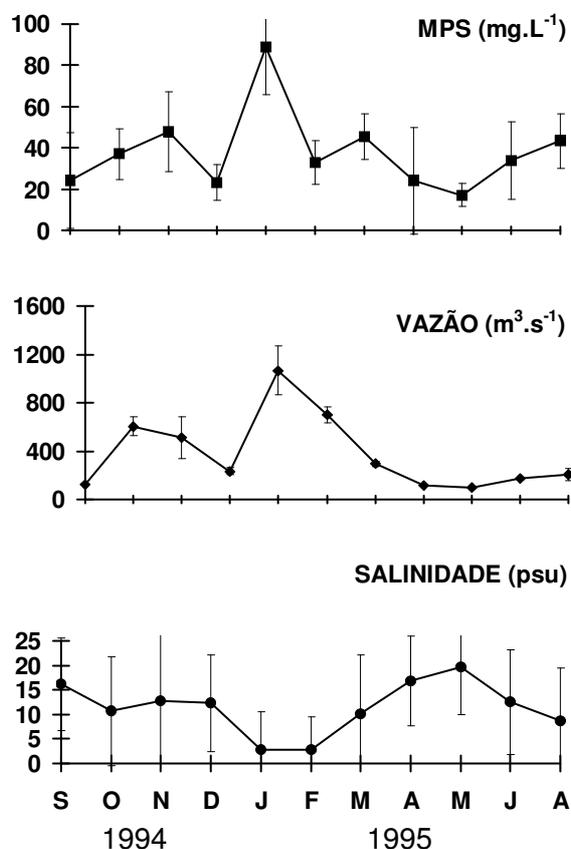


Figura 2. Variação temporal da concentração média de material particulado em suspensão (MPS), da vazão do rio e da salinidade média. As barras de erro representam os desvios padrões das medidas.

As concentrações médias do material em suspensão, de maneira geral, acompanharam a evolução da vazão do rio, apresentando as maiores concentrações médias (89 mg.L⁻¹) em períodos de alta vazão, e as menores concentrações (17 mg.L⁻¹) em período de baixa vazão (Fig. 2). O elevado coeficiente de correlação encontrado entre a vazão e a concentração do material particulado em suspensão ($r=0,83$; $n=12$) indica que este material presente neste estuário é predominantemente de origem continental, como esperado.

A distribuição dos metais pesados associados ao material em suspensão apresenta padrões diferentes quando expressa por volume de água, em $\mu\text{g.L}^{-1}$, ou quando expressa por massa de material particulado, em mg.kg^{-1} .

Quando expressa da primeira forma, considera-se o volume de água transportada pelo rio. Assim, quanto maior a concentração de material particulado por unidade de volume de água, maior será a concentração dos metais pesados na forma particulada. Nestas condições, as variações das concentrações de metais (Fig. 3) acompanharam, de maneira geral, a evolução da vazão (Fig. 2), com tendência a apresentar maiores valores em períodos de maior vazão, para todos os metais avaliados.

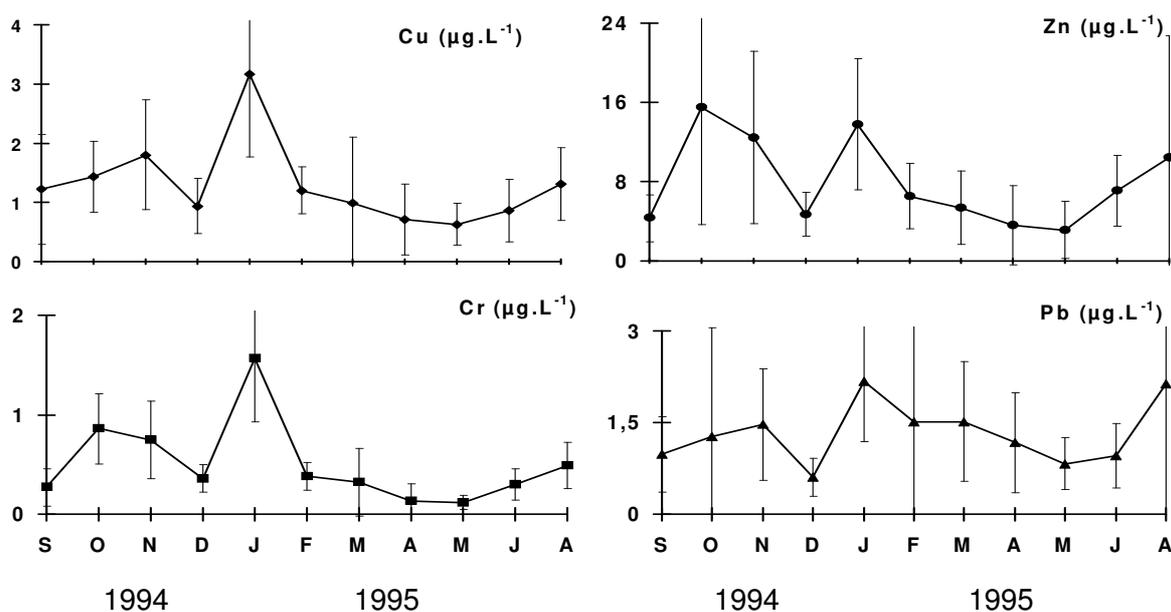


Figura 3. Variações temporais médias dos metais: cobre (Cu), cromo (Cr), zinco (Zn) e chumbo (Pb) associados ao MPS, expressas por volume de água (μL^{-1}). As barras de erros representam os desvios padrões das medidas.

Nesse estudo, realizado por Bellotto & Kuroshima (1997) foram registradas as maiores concentrações médias dos metais particulados por volume de amostra nos meses de janeiro e fevereiro, quando foram observadas as maiores vazões do rio, 1065 e $698 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, respectivamente, indicando a predominância da contribuição terrígena, natural, nos períodos de alta vazão. Este padrão de comportamento foi mais notável para cobre (Cu) e cromo (Cr); enquanto zinco (Zn) e chumbo (Pb) apresentam padrões um pouco distintos (ver Fig. 2 e 3). Este fato indica que estes dois últimos elementos têm fontes e contribuições diferentes dos outros dois metais investigados (Cu e Cr).

Quando as concentrações de metais são expressas por massa de material particulado (mg.kg^{-1}) (Fig. 4), não deveria haver mudança nas

proporções dos metais em relação à massa de material particulado em suspensão (MPS), independente da vazão do rio e da quantidade de material. Isto porque, se os metais provêm predominantemente de origem terrígena, fluvial, embora haja variação da quantidade de material particulado no estuário, a quantidade de metais por unidade de massa de material particulado deve permanecer relativamente constante. Se isto não acontece, há duas causas possíveis:

1° - Mistura de material particulado de diferentes origens, principalmente fluvial e marinha, dentro do estuário e/ou, 2° - Contribuição antrópica, representada principalmente pela descarga de efluentes industriais, contendo metais pesados.

No primeiro caso, como o material particulado de origem marinha possui uma concentração relativa de metais pesados menor que o material de origem fluvial, o resultado pode ser uma diminuição da concentração de metais pesados por massa de MPS.

A distribuição dos metais em função da variação de salinidade média, ao longo do período considerado, não indica uma contribuição importante de material de origem marinha no estuário (Fig. 3 e 4).

No segundo caso, porém, o efeito é inverso, pois há um acréscimo da quantidade de metais pesados no estuário, sem o correspondente acréscimo de material particulado. Como uma significativa parte dos metais lançados pela atividade antrópica tende a se associar ao MPS por adsorção, registra-se um aumento da concentração relativa dos metais pesados por unidade de massa de MPS.

Para o estuário do Rio Itajaí-Açú, considerando-se todo o período analisado, pode-se verificar comportamentos distintos para os metais investigados (Fig. 4).

O Cu foi o elemento que apresentou o comportamento mais próximo daquele esperado, ou seja, concentrações relativamente constantes, ou com pequenas variações, quando expressas por massa de MPS (i.e mg de Cu por kg de MPS) (Fig. 4), independentes da vazão do rio e da carga de material em suspensão (Fig.2). Este fato indica a predominância da origem natural de cobre no ambiente estuarino.

O Pb apresentou um comportamento oposto ao do Cu, ficando muito evidente o aumento de suas concentrações em mg.kg^{-1} de MPS nos períodos de baixa vazão do rio e baixas concentrações de MPS (Fig. 4). Este fato evidencia a existência de uma forte contribuição antrópica deste metal para o estuário.

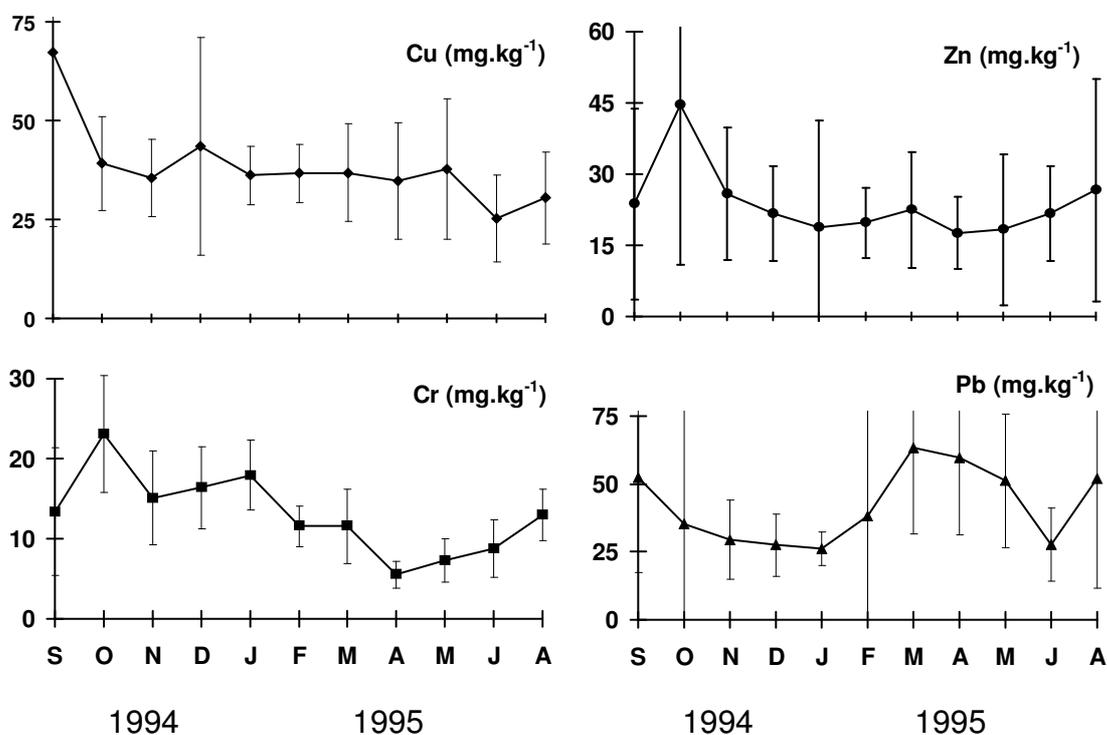


Figura 3. Variações temporais médias dos metais: cobre (Cu), cromo (Cr), zinco (Zn) e chumbo (Pb) associados ao MPS, expressas por massa de material em suspensão (mg.kg^{-1}). As barras de erros representam os desvios padrões das medidas.

Segundo Windom & Smith Jr. (1991), as fontes antrópicas são melhores observadas quando a concentração do material particulado em suspensão no meio é baixa, pois em períodos com altas concentrações destes materiais, a elevada contribuição terrígena pode mascarar ou suprimir os sinais de contribuições de fontes antrópicas.

Os elementos Cr e Zn apresentaram um padrão de comportamento intermediário entre o Cu e o Pb, indicando a existência de contribuições antrópicas moderadas dos primeiros no estuário.

A fração dos metais traço resultante de atividade antrópica, foi avaliada pelo cálculo do fator de enriquecimento (FE) para cada metal traço. Considerando-se como enriquecimento a quantidade de metais adicionada á

concentração original das partículas de sedimento (Salomons & Förstner, 1984).

A razão entre os metais naturalmente encontrados na composição dos sedimentos de determinada região, feita entre os metais traço (ex: Cu, Zn, Cr, Pb) e os elementos maiores (ex.: Fe, Al) pode servir como uma normalização geoquímica permitindo conservar as ordens de abundância entre os metais ligados à matriz mineralógica. Assim, se houver um aumento na concentração natural de um metal traço a nível regional, este será compensado pelo aumento proporcional de um elemento maior, impedindo que o aumento na concentração natural do metal traço indique uma contaminação (Salomons & Förstner, 1984).

Para o cálculo do fator de enriquecimento (FE) foram usadas as razões médias entre a concentração dos metais traço e a concentração média de Al e/ou Fe encontradas para a média das argilas ou a média da crosta terrestre (Salomons & Förstner, 1984), como referência de ambiente natural, sem contaminação antrópica.

O FE considera que o alumínio e/ou o ferro, em função da sua abundância na composição dos minerais da crosta terrestre pode ser utilizado para a normalização dos metais pesados encontrados no material em suspensão e nos sedimentos.

Caso ocorra uma alteração na proporção dos elementos maiores (Fe e Al) na composição mineralógica do sedimento, os elementos traços (Cu, Cr, Pb, Zn) também sofrerão alterações nas mesmas proporções (Klinhammer & Bender, 1981; Windom *et al.* 1989 e Alsenoy *et al.* 1993).

Quando o fator de enriquecimento (FE) é menor ou igual a 1, significa que não há enriquecimento do metal em relação aos níveis naturais. Porém, quando este for superior a 1 indica que há contaminação do sedimento pelo metal considerado e esta é proporcional à grandeza do valor.

Os índices de correlações encontrados entre o Ferro e o Alumínio ($r=0,92$), e entre o Alumínio e o material em suspensão ($r=0,83$) indicam não haver contribuição antrópica para estes metais no ambiente em estudo, e podem ser utilizados para a normalização. Esta normalização geoquímica visa corrigir variações de mineralogia e evidenciar a existência de contribuições antrópicas de metais para o meio.

A variação temporal dos valores médios de F.E. para todo o estuário, nos diferentes momentos de coleta, mostrou a inexistência de enriquecimento para os metais Cu e Cr no material em suspensão. Os valores máximos de F.E. encontrados para estes metais foram de 0,85 e 0,21, respectivamente, muito abaixo da razão média da crosta terrestre. Os valores indicam que, possivelmente, as concentrações destes metais encontrados no material em suspensão são, em sua grande parte, originado da composição mineralógica dos sedimentos em suspensão.

Para o Pb e o Zn, os F.E. foram mais elevados durante todo o período de estudo, com valores médios de 2.5 e 3.0 para o Pb e Zn, respectivamente. Estes resultados confirmam a contribuição antrópica significativa destes dois metais para o estuário. Além disso, permitem determinar o grau de contaminação existente, expresso pelo valor do FE, conforme explicado anteriormente neste capítulo. Isto é, as concentrações de Pb encontradas são em média 2,5 vezes maiores que as concentrações médias naturais deste ambiente; enquanto as concentrações médias de Zn são em média três vezes maiores.

Metais pesados associados aos sedimentos superficiais do estuário

A simples análise global das concentrações totais de metais no sedimento estuarino, pode não ser suficiente para permitir avaliar os processos geoquímicos que governam a distribuição dos metais, e evidenciar a existência e o grau de contribuição antrópica para as concentrações observadas (Cecanho, 2003).

Isto acontece porque em muitos estuários pode ocorrer a deposição diferencial de argilo-minerais ao longo do gradiente de salinidade, e entre as margens ativa e passiva, em função de variações acentuadas das condições físico-químicas (ex: força iônica, pH) e diferenças na hidrodinâmica (Salomons & Förstner, 1984).

Por este motivo, Cecanho (2003) empregou em seu trabalho diversas abordagens, ou estratégias diferentes, com o objetivo de tentar elucidar os processos naturais e evidenciar a contribuição antrópica no estuário do Rio Itajaí-Açú, desde sua porção fluvial até a sua desembocadura no mar.

Neste estudo não foram encontradas diferenças significativas ($p < 0,05$) para as concentrações de metais traço, nem para as concentrações dos elementos maiores, como ferro (Fe) e alumínio (Al), entre as margens ativa e passiva e o canal (Fig. 5). Estes resultados indicam não haver deposição diferencial de argilo-minerais entre as margens ativa e passiva.

Para verificar a influência da mistura do sedimento fluvial e marinho na distribuição dos metais ao longo do estuário, este foi dividido de acordo com o gradiente de salinidade em alto estuário, porção com salinidade 0 (da estação 1 até a estação 7) e médio - baixo estuário, porção com salinidade diferente de zero (da estação 8 até a estação 11).

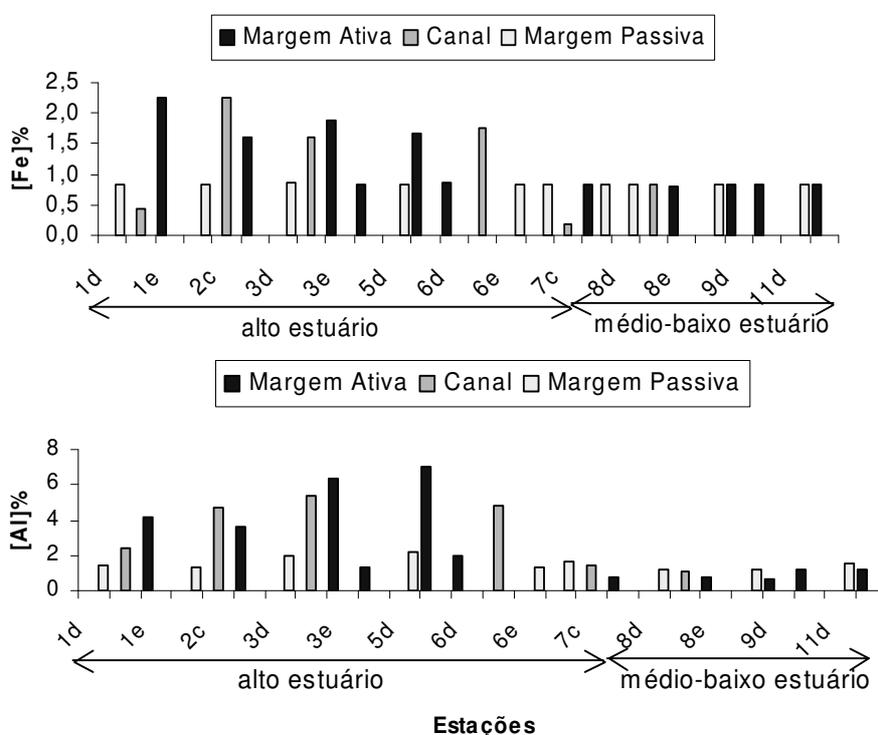


Figura 5. Distribuição dos elementos maiores ferro (Fe) e alumínio (Al) nos sedimentos superficiais do estuário do Rio Itajaí-Açú, desde o município de Ilhota, a montante (estação 1) até a desembocadura (estação 11) (modificado de Cecanho, 2003).

Foram registradas diferenças significativas na distribuição dos elementos maiores ferro ($p = 0,005007$) e alumínio ($p = 0,002143$), havendo uma diminuição relativa destes elementos nos sedimentos em direção à jusante (Fig. 5), indicado a mistura gradativa dos componentes fluviais e marinhos nos sedimentos do estuário.

De outro lado, não foram encontradas diferenças significativas ($p < 0,05$) para os teores médios de metais traço ao longo do eixo longitudinal do estuário

(Tab. I). Isto indica que a distribuição dos metais pesados nos sedimentos não segue os padrões esperados para ambientes naturais, onde os processos geoquímicos governam a distribuição dos elementos químicos e as proporções, entre elementos maiores e traço, são mantidas, a despeito de variações mineralógicas ou sedimentológicas (Salomons & Förstner, 1984).

Tabela I. Concentrações médias e respectivos desvios padrões dos metais pesados nos diferentes setores do estuário do rio Itajaí-Açú (modificado de Cecanho, 2003).

Setor	Cu (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)
Alto estuário	15,5±3,28	55,7±12,8	25,5 ±3,79	5,48±1,18
Médio-baixo estuário	16,35±3,24	49,0±10,8	27,5±2,53	5,59±2,71

Não foram verificadas, também, as relações esperadas entre os elementos traço e as características sedimentológicas do ambiente, qual seja: uma relação diretamente proporcional entre o percentual de argila e matéria orgânica, com a concentração de metais pesados no sedimento.

Estas relações são encontradas em sedimentos naturais em razão do grande potencial iônico dos argilo-minerais e da matéria orgânica, que através de diversos mecanismos apresentam grande capacidade de retenção de metais (Salomons & Förstner, 1984).

Esses resultados indicam a existência de alterações na distribuição natural dos elementos traço, que pode ser decorrente, pelo menos em parte, das intensas atividades de extração de areia no alto estuário, e da dragagem no médio-baixo estuário, e de outro lado, ao aporte de metais pelos efluentes domésticos e industriais da região.

A influência da atividade de dragagem foi evidenciada, também, no monitoramento ambiental realizado entre os anos de 1999 e 2001 (Schettini *et al.* 2002), no qual, a distribuição dos metais nos sedimentos conduz à mesma conclusão. Isto é, na região do estuário que sofre dragagem regularmente, não há uma relação direta entre os teores de argila, de matéria orgânica e de metais. Somente nos pontos de monitoramento, localizados à montante da área dragada são registradas estas relações. Cecanho (2003) também avaliou

a contribuição antrópica de metais para o estuário por meio do fator de enriquecimento (FE).

Foram evidenciados fatores de enriquecimento significativamente maiores na zona do baixo estuário (Tab. II) em relação à zona do alto estuário (Tab. II) para: cobre ($p=0,001451$), zinco ($p=0,002694$) e cromo ($p=0,020922$). Fica evidente, portanto, para esses metais traço uma maior contribuição antrópica na região do baixo estuário, mais próxima ao município de Itajaí.

Para chumbo não houve diferença significativa para os fatores de enriquecimento. Isso indica que a fonte de chumbo deve ser diferente dos demais elementos, pois este apresenta uma contaminação mais difusa, indicando forte contribuição de aporte atmosférico, por deposição de chumbo das emissões atmosféricas das indústrias e queima de combustíveis fósseis.

Tabela II. Fatores de enriquecimento médios e respectivos desvios padrões dos metais pesados nos diferentes setores do estuário do rio Itajaí-Açú (modificado de Cecanho, 2003).

Setor	Fator de Enriquecimento (FE)			
	Cu	Zn	Cr	Pb
Alto estuário	1,26±0,75	2,06±1,11	1,66 ±0,84	1,51±0,56
Médio-baixo estuário	2,87±1,44	4,10±2,25	2,39±0,96	2,33±2,01

Niencheski *et al.* (1994) avaliando a distribuição de metal traço no material particulado em suspensão no estuário da Lagoa dos Patos (RS), utilizando o alumínio como elemento normalizador, obteve fator de enriquecimento de 2,5 para Cu, 5,5 para Zn, 1,5 para Cr e 6 para Pb.

Kurita & Pfeiffer (1991) em estudo realizado sobre metais no sedimento da Baía de Sepetiba (RJ), determinaram o fator de enriquecimento de 8,1 para Zn, 0,7 para Cr e 1,5 para Pb.

Os fatores de enriquecimento médios encontrados por Cecanho (2003) nos sedimentos superficiais, para os metais Zn e Pb, são semelhantes àqueles reportados por Bellotto e Kuroshima (1997), no material particulado em suspensão no mesmo ambiente. Porém, para Cu e Cr, os resultados dos dois estudos não apresentam a mesma tendência. Um fato que poderia explicar, pelo menos em parte, a divergência encontrada é que Bellotto e Kuroshima

(1997) empregaram, inicialmente, concentrações médias da crosta terrestre para fazer a normalização geoquímica, enquanto Cecanho (2003) utilizou valores médios das argilas e xistos (Salomons & Förstner, 1984).

Comparando o fator de enriquecimento obtido no estuário do rio Itajaí-Açú com os trabalhos anteriormente mencionados e com valores citados por Salomons & Förstner (1984), pode-se considerar que o estuário do rio Itajaí-Açú possui moderada contaminação de Cu, alta contaminação de Zn para o médio-baixo estuário e moderada para o alto estuário, moderada contaminação de Cr e baixa contaminação de Pb.

Em resumo, fica evidenciada a contaminação de cobre, zinco, cromo e chumbo, em todo o estuário do rio Itajaí-Açú, com maior nível de contaminação para o médio-baixo estuário para cobre, zinco e cromo.

Nos dois principais estudos conduzidos no estuário (Bellotto & Kuroshima, 1997; Cecanho, 2003) foi identificada uma forte influência do Rio Itajaí-Mirim como fonte de metais traço para o estuário, sendo que os maiores valores do fator de enriquecimento para os metais traço foram encontrados nos pontos adjacentes à sua desembocadura no Rio Itajaí-Açú.

Os resultados aqui apresentados indicam que existem diversas perturbações antrópicas atuando sobre a distribuição dos elementos traço, resultantes da atividade de extração de areia no alto estuário, atividades de dragagem no baixo estuário, e considerável adição antrópica de metais traço, provenientes de efluentes industriais e domésticos, principalmente no médio-baixo estuário.

As elevadas variabilidades temporal e espacial encontradas para os níveis de metais nos sedimentos (Fig. 6), durante o monitoramento ambiental da atividade de dragagem no canal de acesso e bacia de evolução do Porto de Itajaí (Schettini *et. al* 2002), corroboram duas hipóteses anteriormente discutidas neste capítulo e destacadas a seguir.

1ª - A atividade periódica de dragagem evita ou reduz a acumulação de metais nos sedimentos superficiais; 2ª - Há uma considerável adição de metais para o meio estuarino.

Há um aumento gradativo da concentração de metais em direção ao interior do estuário, sendo as maiores concentrações registradas nas estações 6 e 7, localizadas a montante da área de dragagem. De outro lado, é notório o

padrão de variação temporal, com oscilações periódicas, com seguidos decréscimos e elevações dos níveis de metais nos sedimentos superficiais (Fig. 6).

A segunda hipótese é respaldada justamente por essa última observação. Isto é, apesar da ocorrência regular de dragagem, são registrados acréscimos relativamente rápidos dos níveis de metais nos sedimentos.

O chumbo, mais uma vez, apresenta um padrão de distribuição diferente dos demais metais investigados, com uma acumulação mais lenta nos sedimentos. Estes fatos indicam uma fonte diferente para este metal e contribuem para a hipótese de aporte atmosférico, como principal via de acesso desse elemento para o estuário, como já salientado por Cechanho (2003).

O grau de correlação entre o percentual da fração fina dos sedimentos e a concentração de metais, ao contrário do esperado, é relativamente baixo ($r < 0,4$) ou até inexistente para alguns elementos (ex: Pb e Zn), conforme registrado por Schettini *et al.* (2002) no monitoramento realizado e, também, por Cechanho (2003). Portanto, a variabilidade espaço-temporal registrada nos trabalhos acima mencionados não parece estar relacionada somente com a variação granulometria dos sedimentos, antes e depois de dragagem.

Além dos fatores antrópicos, acima discutidos, os fatores naturais que regulam primariamente a distribuição dos metais no ambiente, entre eles a hidrodinâmica, também são bastante complexos no estuário do Rio Itajaí-Açú. Segundo Schettini (2002), eventos esporádicos de vazões muito elevadas do rio ($> 1000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) desempenham um importante papel na dinâmica de sedimentos finos nesse estuário. Durante estes períodos, ocorre uma erosão intensa dos sedimentos recém depositados, e ainda não consolidados, que são exportados para a plataforma continental interna. De outro lado, em períodos de baixa vazão do rio e com regime dominado pelas marés, a erosão parece ocorrer somente na fase vazante das marés de sizígia, contribuindo para o preenchimento da bacia. Nos períodos de baixa vazão, parte do sedimento exportado para a plataforma, acaba sendo transportada de volta para o interior do estuário (Schettini, 2002), misturado com sedimento de origem marinha (Cechanho, 2003).

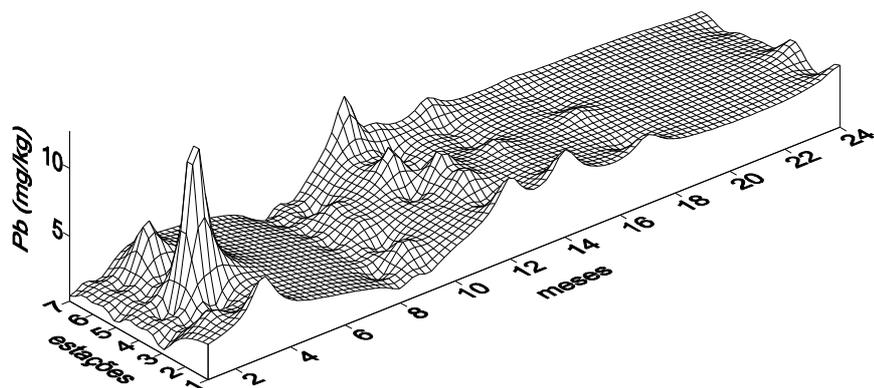
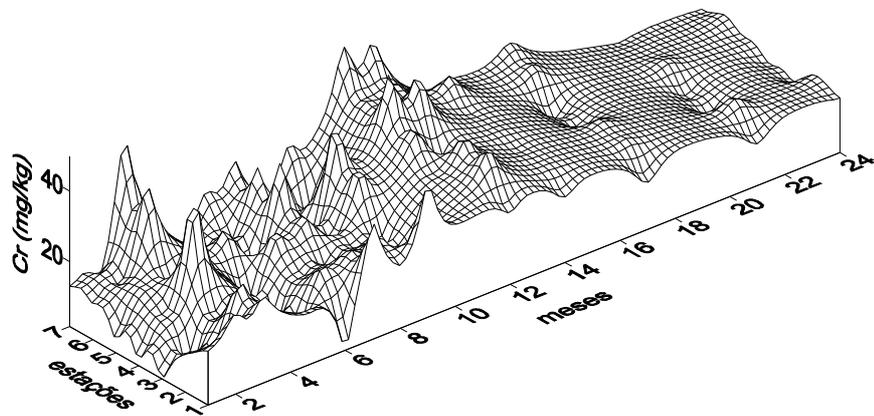
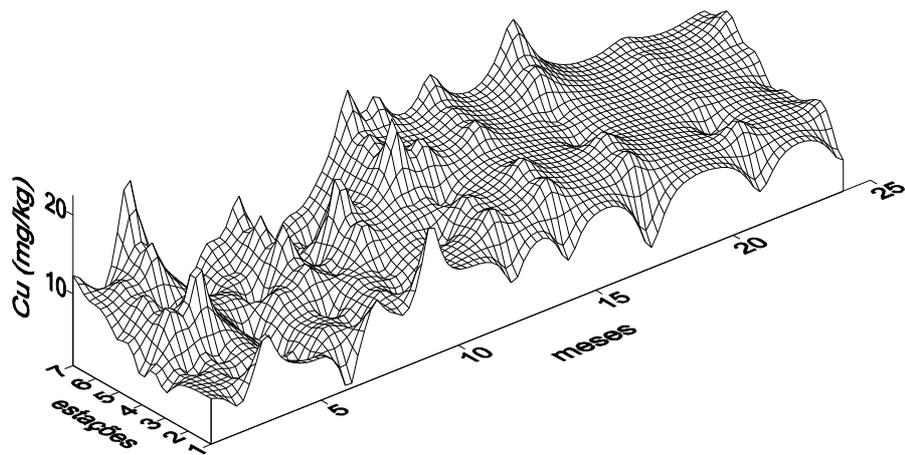


Figura 6. Variação espaço-temporal das concentrações de metais cobre (Cu), cromo (Cr) e chumbo (Pb) nos sedimentos superficiais do baixo estuário do Rio Itajaí-Açú, para o período de outubro de 1999 a dezembro de 2001.

Os processos naturais e antrópicos discutidos neste capítulo poderiam explicar, pelo menos em parte, a ausência de pesticidas organoclorados e hidrocarbonetos aromáticos nos sedimentos superficiais do baixo estuário. Uma vez que, aparentemente, uma significativa parte dos sedimentos em suspensão transportados em direção à montante, não provém da deposição direta, mas sim do retrabalhamento e importação dos sedimentos finos, inicialmente lançados pelo rio para a plataforma continental interna (Schettini, 2002).

Todos esses processos ainda não foram completamente esclarecidos, tornando extremamente complexa a tarefa de avaliar as contribuições de processos naturais e atividades antrópicas para a distribuição e níveis de contaminantes persistentes no estuário do Rio Itajaí-Açú.

No caso dos pesticidas organoclorados, que não são mais utilizados e, portanto, para os quais não há lançamento atual no estuário, os processos naturais e antrópicos de remobilização e exportação dos sedimentos do estuário para a plataforma podem ter eliminado gradativamente as eventuais contaminações passadas.

Esse argumento, porém, não pode ser empregado na análise dos hidrocarbonetos aromáticos. Neste caso, há contribuições atuais, das embarcações que trafegam no estuário e, também, das emissões dos automóveis, principalmente dos municípios de Itajaí e Navegantes. Para as emissões atmosféricas, porém, o comportamento destes poluentes seria semelhante ao do metal chumbo, cuja acumulação nos sedimentos do estuário parece ser mais lenta, que a dos demais metais, cujos lançamentos são diretos nas águas do rio.

Considerando o que foi discutido neste capítulo, pode-se afirmar que os fatores de enriquecimento (FE) obtidos por Cecanho (2003) demonstram claramente a existência acumulação atual de metais no estuário, decorrente de descargas urbanas e industriais, apesar das dragagens periódicas.

Apesar disso, comparando-se as concentrações médias de metais nos sedimentos do baixo estuário (Tab. III) com os valores estabelecidos pela legislação brasileira (Resolução CONAMA n° 344, 2004) (Tab. III), que estabelece as diretrizes e procedimentos para avaliação de sedimentos para fins de dragagem, verifica-se que os sedimentos do estuário do Rio Itajaí-Açú

estão enquadrados no nível 1. Cabe salientar, entretanto, que todos os estudos conduzidos no estuário foram realizados após o início das atividades regulares de dragagem nesse ambiente.

Tabela III. Concentrações médias e respectivos desvios padrões dos metais pesados nos sedimentos do baixo-estuário para o período de 1999-2001(modificado de Schettini *et al.* 2002).

Parâmetro	Cu (mg.kg⁻¹)	Zn (mg.kg⁻¹)	Cr (mg.kg⁻¹)	Pb (mg.kg⁻¹)
Média	11,6	31,2	22,4	2,7
Desvio padrão	5,8	17,6	13,4	2,3
CONAMA nível 1	34	150	81	46,7
CONAMA nível 2	270	410	370	218

SACO DA FAZENDA

Metais pesados associados aos sedimentos superficiais

Existe apenas um estudo realizado na região do estuário denominada de Saco da Fazenda (Fig. 1), que corresponde a uma pequena baía confinada, artificialmente produzida pelas obras de fixação do canal e construção dos molhes do Rio Itajaí-Açú. O referido estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a qualidade do ambiente e monitorá-la durante as atividades de dragagem realizadas no final dos anos de 1990. Entretanto, os dados apresentados neste capítulo sobre os níveis de metais nos sedimentos, correspondem ao período de monitoramento ambiental, com a atividade de dragagem já em andamento. Na tabela IV são apresentadas às concentrações médias dos metais cobre, zinco, cromo e chumbo para o período de outubro de 1999 a março de 2002.

Tabela IV. Concentrações médias e respectivos desvios padrões dos metais pesados nos sedimentos do Saco da Fazenda para o período de 1999-2002.

Parâmetro	Cu (mg.kg⁻¹)	Zn (mg.kg⁻¹)	Cr (mg.kg⁻¹)	Pb (mg.kg⁻¹)
Média	13,6	38,8	24,2	7,8
Desvio padrão	6,7	20,4	14,9	7,8

Da mesma forma que os sedimentos do corpo principal do estuário, os sedimentos do Saco da Fazenda são classificados como nível 1 para os metais investigados.

As concentrações dos metais nos sedimentos do Saco da Fazenda apresentaram uma elevada variabilidade temporal, assim como registrado para o baixo estuário. Como o Saco da Fazenda, por ser uma zona abrigada, não é afetado diretamente pelos processos naturais, responsáveis pela remobilização de sedimentos finos que atuam no corpo principal do estuário, supõe-se que a variabilidade registrada decorre da atividade de dragagem.

Os níveis de Cu, Zn e Cr presentes nos sedimentos desta área (Tab. IV) são semelhantes àqueles registrados para a região do baixo estuário (Tab. III). A exceção fica, mais uma vez, por conta do Pb, que apresenta concentrações significativamente mais elevadas ($p < 0,05$) no Saco da Fazenda.

Como não existem estudos anteriores à atividade de dragagem, não foi possível determinar se a região abrigada do Saco da Fazenda representava uma zona de acumulação de poluentes, provenientes da bacia de drenagem do Rio Itajaí. Se não ocorrerem mais atividades de dragagem nesta área, estudos futuros poderão avaliar esta capacidade de acumulação de poluentes, tomando como nível de base, os dados reportados neste capítulo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos e instituições que financiaram os diversos estudos mencionados neste capítulo, principalmente a Fundação Banco do Brasil, que forneceu o apoio financeiro ao estudo amplo e pioneiro realizado no estuário do Rio Itajaí-Açú entre os anos de 1994 e 1995. Agradecimentos são devidos, também, a todos os técnicos e estagiários que ao

longo dos últimos 12 anos tem colaborado nas atividades de coleta e análise laboratorial das amostras do estuário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BELLOTTO, V.R.; KUROSHIMA, K.N. & ZACHARJASIEWICZ, I. 1995. Dinâmica de Nutrientes Inorgânicos nos Estuário do Rio Itajaí-Açú. *In: Congresso Latinoamericano de Ciências del Mar. Mar del Plata, Argentina. Resumos.* p.31.
- BELLOTTO, V.R. ; KUROSHIMA, K.N & RORIG, L.R. 1997. Caracterização Química da Zona Estuarina do Rio Itajaí-Açú e área Costeira Adjacente. *In: Projeto Integrado da Foz do Rio Itajaí-Açú e Área Costeira Adjacente. Vol.II. Itajaí.* 178 p.
- CECANHO, F.F. 2003. Geoquímica de metais traço nos sedimentos de fundo do Estuário do Rio Itajaí-Açú/SC. Trabalho de Conclusão (graduação em Oceanografia), Itajaí, Universidade do Vale do Itajaí. 39 p.
- CHESTER, R. 1990. *Marine Geochemistry.* London: Chapman & Hall. 698 p.
- KLINMHAMMER, G.P. & BENDER, L. 1981.Trace metal distribution in the Hudson River Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*,12: 629-643.
- KURITA, M. H. & PFEIFFER, W. C. 1991. Heavy metal in sediment and biota of Sepitiba Bay, Rio de Janeiro- Brasil. International Conference- Heavy Metals in the Environment. Edinburg: vol.1, p. 519-522.
- KUROSHIMA, K.N. & BELLOTTO, V.R. 1997. Distribuição de metais traços associados ao material em suspensão no estuário do Rio Itajaí-Açú (SC)- Brasil. *In:Congresso de Geoquímica de Países de Língua Portuguesa 4, Braga, Anais...* p. 563-566.
- LAWS, E.A. 1993. *Aquatic Pollution. An Introductory Text.* New York: John Wiley & Sons, Inc. 611 p.
- MAIS, I.V. 2003. *Projeto Marca D'água -Relatórios preliminares 2001- A bacia do Rio Itajaí, Santa Catarina, 2001.*Brasília, DF: Núcleo de Pesquisa em Políticas Públicas. 16p.
- MANN, K.H. e LAZIER, R.N. 1991.*Dynamics of Marine Ecosystems: Biological-physical Interactions in the Ocean.* Boston: Blackwell Scientific. 466p.
- NIENCHESKI, L.F.; WINDOM, H. L.; SMITH R. 1994. Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon Estuary (BRAZIL). *Marine Pollution Bulletin*, 28 (2): 96-102.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. 1984.*Metal in the Hydrocycle.* Germany: Springer Verlag- Berlin Heidelberg. 349 p.
- SCHETTINI, C.A.F.. 2002. Near bed sediment transport in the Itajaí-Açú River estuary, southern Brazil. *In: Fine Sediment Dynamics in the Marine Environment (J.C. Winterwerp & C. Kranenburg, eds.).* Amsterdam, Elsevier. P. 499-512.
- SCHETTINI, C.A.F.; KUROSHIMA, K.N.; RESGALLA Jr., C.; BRANCO, J.O. 2002. Efeitos Ambientais da Atividade do Porto de Itajaí na Qualidade da Água e do Sedimento do Estuário do Rio Itajaí-Açú e Plataforma Adjacente. Itajaí,Universidade do Vale do Itajaí . *Relatório Técnico.* 25 p.
- SCHUBEL, J.R. e KENNEDY, V.S. 1984.The estuary as a Filter: an Introduction. *in* STRICKLAND, J.D.H. e PARSONS, T.R. 1972. *A Practical Handbook of Seawater Analysis* 2ed. Ottawa: J. Fisheries.Research. Board of Canada, Ottawa Bull. 130 p.
- Van ALSENOY, V.; BERNARD, P. e Van GRIEKEN, R. 1993.Elemental Concentration and Heavy Metal Pollution in Sediments and Suspended Matter from the Belgian North Sea and Scheldt Estuary. *The Science of the Total Environment*,133: 153-181.
- WINDOM H.L. SCHOPP S.J., CALDER, F.D., RYAN, J.D., SMITH R., BURNEY L.C.,LEWIS F.G., RAWLINSON C.H. 1989. Natural trace metal concentration in

- estuarine and coastal marine sediments of the Southeastern United States. *Environ. Science. & Technology.*,12: 314-320.
- WINDOM, H.L.& SMITH Jr., R.G. 1991.Suspended Particulate Sampling and Analysis for Trace Elements. *In:* HURD, D.C.; SPENCER, D.W. *Marine Particles: Analysis and Characterization.* American Geophysical Union.Geophysical Monography 63, p.317-320.