

VI-081 – CONSTRUÇÃO DE INDICADORES PARA O IMPACTO AMBIENTAL CAUSADO PELA DRAGAGEM DO PORTO DE ARATU – BAHIA – BRASIL

Thelma Soares da Rocha⁽¹⁾

Química Industrial pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Mestre em Gerenciamento e Tecnologias Limpas pela Escola Politécnica da UFBA (TECLIM/UFBA). Doutoranda em Engenharia Industrial pela Escola Politécnica da UFBA (PEI/UFBA).

Paula Gois de Lima

Engenheira de Alimentos pela Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS). Mestranda em Engenharia Industrial pela Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia (PEI/UFBA).

Marco Antônio Abla (*in memoriam*)

Mestre em Produtos Naturais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Doutorando em Engenharia Industrial pela Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia (PEI/UFBA).

Karla Patrícia Santos Oliveira Rodrigues

Doutora em Engenharia Química pela UNICAMP. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

Magda Beretta

Doutora em Química Analítica Ambiental pela UFBA. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

Endereço⁽¹⁾: Rua Aristides Novis, nº 02, Federação – Salvador/Ba - CEP: 40210-630 – País: Brasil - Tel: +55 (71) 3283-9794 e-mail: thelma@ufba.br

RESUMO

O impacto ambiental causado pela dragagem do porto de Aratu, no estado da Bahia, no Brasil foi estudado neste trabalho que se limitou, nesta primeira etapa, estabelecer por meio da análise de correlação a 5% de significância, quais dentre os metais analisados poderiam se prestar ao papel de indicador para os impactos ambientais causados pelo processo de dragagem. Foi candidato em potencial há indicador de impacto ambiental o Zn.

PALAVRAS-CHAVE: Dragagem, portos, impacto ambiental, metais pesados.

INTRODUÇÃO

O impacto ambiental causado pela mobilização de contaminantes em sedimentos localizados em corpos hídricos tem sido motivo de grande preocupação, que vem aumentando nos últimos anos em função da necessidade de aprofundar docas e portos devido à capacidade crescente das embarcações que fazem o transporte das mercadorias para atender o comércio internacional em contínua expansão. Esse aprofundamento é realizado através de operações de dragagem, que consistem na escavação e remoção de sedimentos e rochas do fundo de lagoas, rios, canais e outros corpos hídricos, de modo a aumentar a largura e profundidade destas vias de navegação.

Na Bahia, os portos de Salvador e Aratu são responsáveis pela movimentação de embarcações comerciais no estado, com destaque para o porto de Aratu, que responde pelo escoamento da produção do Pólo Petroquímico de Camaçari e da refinaria Landulfo Alves, além do recebimento da maior parte das matérias-primas e insumos importados por essas indústrias. Esses dois portos, também, demandaram seu aprofundamento para permitir a circulação de embarcações de maior calagem.

Os metais pesados são contaminantes interessantes do ponto de vista ambiental dada a sua ocorrência nos ambientes aquáticos, toxicidade e relativa simplicidade analítica para sua determinação. Sua disposição nos sistemas aquáticos por fontes naturais e antropogênicas ocorre por meio de sua distribuição entre as seguintes fases: aquosa, sólidos suspensos e sedimentos.

Os sedimentos podem atuar, a depender das condições ambientais, como uma fonte ou um reservatório de metais pesados para o ambiente aquático. A mudança das condições ambientais, como por exemplo, pH, potencial redox ou a presença de quelantes orgânicos pode propiciar a remobilização dos metais dos sedimentos (Bernhard *et al.*, 1986; Calmano *et al.*, 1990; 1993; Nystrom *et al.*, 2003; Guevara-Riba *et al.*, 2004; Lager *et al.*, 2005) e com isto acarretar sérios prejuízos ambientais.

O material particulado sedimentado consiste de diferentes fases, que incluem minerais cristalinos, carbonatos, óxidos metálicos hidratados e materiais orgânicos (Szefer *et al.*, 1995), sendo que a distribuição dos metais entre as diferentes fases dos sedimentos determina sua mobilidade (Rauret *et al.*, 1988), biodisponibilidade (Szefer *et al.*, 1995) e toxicidade (Borovec, 1996) no ambiente aquático.

Desta forma, para avaliar o impacto ao meio ambiente causado por sedimentos poluídos, a determinação da concentração total dos metais não é suficiente. A técnica de extração seletiva tem sido usada para prever a participação dos metais associados dentre as diversas fases geoquímicas operacionalmente definidas dos sedimentos.

A determinação da toxicidade é uma etapa de grande importância tendo em vista ser ela capaz, em última análise, de fornecer indicativos a respeito das características tóxicas dos sedimentos antes, durante e depois dos processos de dragagem, antevendo as espécies-alvo que podem ser afetadas negativamente por estas operações.

A dragagem do porto de Aratu foi iniciada em 2010, e este é o primeiro trabalho que se propõe a selecionar e avaliar parâmetros analíticos para a seleção de indicadores capazes de sinalizar possíveis prejuízos ambientais decorrentes dessa operação. Duas etapas subsequentes a serem realizadas são a identificação do estado de agregação dos metais, utilizando a extração seletiva, para avaliar as questões associadas a sua possível mobilização e consequente disponibilização para o meio-ambiente, e os estudos de toxicidade, capazes de prever alterações do potencial tóxico dos sedimentos ao longo do processo de dragagem.

Diante disso, o presente estudo objetiva apresentar a primeira etapa da pesquisa, que consiste numa prospecção analítica temporal realizada durante a dragagem do porto de Aratu para determinar os parâmetros analíticos que poderiam se prestar ao papel de indicadores ambientais para as possíveis agressões ao meio ambiente provocadas pelo processo de dragagem.

MATERIAIS E MÉTODOS

DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O porto de Aratu está localizado na parte nordeste da Baía de Todos os Santos, com seu acesso através do canal de Cotegipe, o qual apesar de possuir uma barra bastante estreita, é relativamente profundo, possibilitando a navegação de embarcações de grande calado. Possui em seu entorno diversas indústrias químicas e um complexo portuário que serve ao Centro Industrial de Aratu e ao Pólo Petroquímico de Camaçari. Dentre as empresas mais importantes localizadas às margens da baía de Aratu se destacam a Dow Química S.A. e a siderúrgica Sibra, além do porto e da Base Naval de Aratu (CRA, 2004).

AMOSTRAGEM

Para realizar a prospecção analítica temporal da qualidade da água do mar no porto de Aratu durante o processo de dragagem, foram coletadas amostras do sedimento em 12 estações, em torno de uma mesma coordenada, da seguinte maneira: (a) sedimentos coletados antes do início das obras de dragagem; (b) sedimentos coletados após as obras de dragagem. Seis estações ficaram distribuídas na área de dragagem (Q5, Q6, Q7, Q8, Q9 e Q11) e seis pontos em área adjacente (Q1; Q2; Q3; Q4; Q10 e Q12). O georreferenciamento dos pontos foi registrado com um sistema de posicionamento global (GPS – Garmin 60 CSX).

A coleta era realizada com o auxílio de uma draga Petersen, sendo os sedimentos coletados acondicionados em sacos plásticos e armazenados a 4°C para posterior análise da granulometria, Carbono Orgânico Total (COT) e metais pesados.

A extração dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Hg e Zn, e semi-metal As, foram realizadas de acordo com metodologia preconizada pela Associação Americana de Normas e Padrões (ASTM, 2007; ASTM D5258/02, 2007). Os métodos para determinação do COT foram os estabelecidos pela Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (EMBRAPA, 1997a; 1997b).

PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras eram secas e após preparação em granulometria adequada, eram digeridas em meio nítrico com aquecimento em sistema de bloco digestor fechado. Posteriormente, eram analisadas em espectrômetro de absorção atômica por chama, por gerador de hidretos e por vapor frio, para determinação dos parâmetros Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn, Hg e As, respectivamente.

INSTRUMENTOS E REAGENTES

As vidrarias e materiais plásticos utilizados nesse experimento eram mantidos durante 24 horas em solução de HNO_3 10% (v/v) e rinsado com água destilada e deionizada cinco vezes antes do uso. Priorizou-se o uso de material volumétrico de precisão classe A e reagentes de grau analítico PA ou nível de qualidade ‘Suprapur’.

A concentração dos metais nos extratos das amostras foi determinada por espectrofotometria (espectrofotômetro de absorção atômica SpectrAA 220Z).

TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Análise de correlação entre os metais, semimetal, areia e silte/argila foi realizada para as situações antes e após dragagem. O software utilizado para o tratamento estatístico dos dados, ao nível de significância de 5%, foi o Minitab 14.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A distribuição do tamanho das partículas do sedimento revelou, nas amostras coletadas antes da dragagem, uma característica de “lama” com alto teor de silte e argila e baixo teor de areia. No ponto mais distante do local dragado (Q01) os sedimentos foram compostos principalmente de areia para as duas situações. Pode-se observar que após as obras de dragagem ocorreu um aumento de areia nos pontos Q03, Q07, Q08 e Q12, de acordo com o apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação granulométrica nos sedimentos do porto de Aratu.

ESTAÇÃO AMOSTRADA	1	2	1	2
	AREIA %		SILTE/ARGILA %	
Q01	93	96	7	4
Q02	15	4	85	96
Q03	2	69	98	31
Q04	2	19	98	81
Q05	1	8	99	92
Q06	1	1	99	99
Q07	1	16	99	84
Q08	1	22	99	78
Q09	1	3	99	97
Q10	1	2	99	98
Q11	4	2	96	98
Q12	7	41	93	59

As situações 1 e 2 representam: (1) antes da dragagem e (2) depois da dragagem.

As concentrações dos metais pesados, semimetal e do COT estão dispostas na Tabela 2, com os respectivos níveis de classificação de acordo com a resolução CONAMA 344/04.

Carbono Orgânico Total (COT) é um parâmetro que caracteriza os processos biogeoquímicos de nutrientes e a disponibilidade biológica. Quando em baixas concentrações indicam a ausência de compostos orgânicos potencialmente prejudiciais (MONZETO, 2009). Para os níveis de COT, quando comparada às duas campanhas, um aumento nos pontos Q02, Q03, Q05, Q06, Q07, Q08, Q09, Q10, Q11 e Q12, e diminuição em Q01 e Q04, foram observados. Entretanto, esse aumento não foi significativo ao ponto de indicar possível impacto ambiental (Tabela 2).

Tabela 2: Concentração dos metais pesados, semimetal e COT no sedimento coletado no porto de Aratu.

Estação Amostrada	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
	As (mg.Kg ⁻¹)		Cd (mg.Kg ⁻¹)		Cr (mg.Kg ⁻¹)		Cu (mg.Kg ⁻¹)		Ni (mg.Kg ⁻¹)		Pb (mg.Kg ⁻¹)		Hg (mg.Kg ⁻¹)		Zn (mg.Kg ⁻¹)		COT %	
Q01	<1	<2	<2	<0,49	12,0	<6,5	4,1	11	2,9	<11	5,00	5,00	<0,05	0,19	6,8	<7,5	0,87	0,61
Q02	3,4	<2	<2	<0,49	39,0	44,7	160	143	15	27	19,0	23,6	0,05	0,37	52	89,4	1,16	2,16
Q03	4,5	<2	<2	<0,49	41,0	18,8	233	22	19	14	26,0	7,40	<0,05	0,33	52	26,8	1,26	1,75
Q04	3,8	<2	<2	<0,49	39,0	35,9	143	183	16	22	22,0	18,3	0,06	0,33	54	53,7	1,32	1,21
Q05	4,0	<2	<2	<0,49	40,0	40,4	138	170	17	26	22,0	25,7	0,06	0,40	55	84,7	1,00	1,56
Q06	4,2	<2	<2	<0,49	40,0	44,4	338	189	17	27	25,0	32,0	0,07	0,19	56	89,9	1,23	1,47
Q07	4,6	<2	<2	<0,49	39,0	36,8	508	2350	16	24	25,0	191	0,06	0,62	57	133	1,24	1,40
Q08	4,1	<2	<2	<0,49	40,0	33,6	249	523	16	23	26,0	68,5	0,06	0,55	54	74,9	1,22	1,50
Q09	4,0	<2	<2	<0,49	38,0	43,4	176	171	17	26	25,0	32,0	0,06	0,17	52	89,6	1,19	2,01
Q10	5,2	<2	<2	<0,49	36,0	42,4	87	375	<2	27	5,0	27,5	0,08	0,26	47	74,1	1,56	1,68
Q11	4,4	<2	<2	<0,49	36,0	42,1	144	374	15	27	22,0	24,2	0,05	0,34	44	67,5	1,29	1,80
Q12	3,7	<2	<2	<0,49	35,0	22,7	121	242	16	17	24,0	20,0	0,07	0,17	48	53,5	1,20	1,46
Resolução CONAMA 344/04 – Níveis de classificação do material a ser dragado para água salina- salobra																		
Nível 1	8,2		1,2		81		34		20,9		46,7		0,15		150		10	
Nível 2	70		9,6		370		270		51,6		218		0,71		410			

As situações 1 e 2 representam: (1) antes da dragagem e (2) depois da dragagem. Valores em negrito indicam violação ao nível 1 e os valores sublinhados indicam violação ao nível 2 da Resolução CONAMA 344/04.

Na avaliação da concentração dos metais notou-se que o Cu é o metal mais impactante nas duas situações. Tanto antes como após a dragagem as concentrações de Cu violaram, em alguns pontos, o nível 1 e/ou nível 2. Um aumento significativo na concentração do Cu, Ni e Hg após a dragagem, principalmente no ponto Q07, foi observado. O As e o Cd não revelaram variações significativas. Já para os metais Cr, Pb e Zn houve um aumento nas concentrações na 2ª campanha, entretanto esse aumento ficou abaixo do nível 1 estabelecido pela resolução CONAMA 344/04. Para o Pb, são exceções os pontos Q07 e Q08.

Com base na concentração dos metais pesados antes da dragagem uma associação significava (p-valor menor que 5%) e positiva foi verificada entre os seguintes metais: Cr teve uma associação de 70% com o Ni e Pb, e fortemente positiva com o Zn; o Cu se relacionou moderadamente com o Pb e Zn; Ni correlacionou-se, também, de forma moderada com o Zn, porém fortemente positivo com o Pb; e o Pb teve uma associação de 70% com o Zn. O silte/argila se correlacionou forte e positivamente com os metais Cr e Zn e moderadamente com Ni, Pb e Hg. Zn foi o metal com maior número de correlação (ver Tabela 3). Com esses resultados, espera-se que qualquer alteração na concentração de um desses metais acarretaria em mudança direta e proporcional nas concentrações dos metais relacionados positivamente a ele.

Tabela 3: Análise de correlação dos metais pesados, COT e granulometria no sedimento antes da dragagem.

	Cr	Cu	Ni	Pb	Hg	Zn	COT	Areia
Cr	-							
Cu	0,538 0,071	-						
Ni	0,690 0,013	0,525 0,080	-					
Pb	0,714 0,009	0,618 0,032	0,974 0,000	-				
Hg	0,471 0,122	0,192 0,549	-0,016 0,960	0,087 0,788	-			
Zn	0,985 0,000	0,601 0,039	0,688 0,013	0,722 0,008	0,551 0,063	-		
COT	0,548 0,065	0,196 0,542	-0,080 0,804	0,023 0,943	0,557 0,060	0,518 0,085	-	
Areia	-0,967 0,000	-0,487 0,108	-0,595 0,041	-0,652 0,022	-0,600 0,039	-0,958 0,000	-0,660 0,020	-
Silte/argila	0,967 0,000	0,487 0,108	0,595 0,041	0,652 0,022	0,600 0,039	0,958 0,000	0,660 0,020	-1,000

Contém nas células: razão de correlação / p-valor. Em negrito estão as correlações significativas.

Observando-se a Tabela 4, verifica-se que o Zn permanece bem correlacionado com os metais Cr (80%), Cu (67%), Ni (81%) e Pb (72%). O que o torna possível indicador de impacto ambiental para o processo de dragagem no porto de Aratu.

É possível observar nas Tabelas 3 e 4 que o Hg relacionou-se moderadamente (50%) com o Zn, porém sem significância. A relação do Hg somente foi significativa e positiva com o Cu (70%) e Pb (74%) após a dragagem. Como esses dois metais se correlacionaram bem com o Zn, indiretamente, pode-se considerar que um aumento na concentração de Zn permite inferir que a concentração do Hg também pode ter aumentado.

Para análise após dragagem, silte/argila teve forte associação com Cr, Ni e Zn.

Ressalta-se que mesmo com significância estatística, para meio ambiente considera-se relevantes associações a partir de 60%.

Tabela 4: Análise de correlação dos metais pesados, COT e granulometria no sedimento depois da dragagem

	Cr	Cu	Ni	Pb	Hg	Zn	COT	Areia
Cr	-							
Cu	0,174 0,589	-						
Ni	0,994 0,000	0,210 0,512	-					
Pb	0,213 0,506	0,982 0,000	0,246 0,440	-				
Hg	0,207 0,519	0,703 0,011	0,255 0,424	0,739 0,006	-			
Zn	0,796 0,002	0,668 0,018	0,809 0,001	0,718 0,009	0,502 0,096	-		
COT	0,696 0,012	-0,064 0,843	0,694 0,012	-0,033 0,919	0,075 0,818	0,482 0,112	-	
Areia	-0,989 0,000	-0,203 0,528	-0,992 0,000	-0,235 0,462	0,197 0,539	-0,804 0,002	-0,644 0,024	-
Silte/areia	0,989 0,000	0,203 0,528	0,992 0,000	0,235 0,462	-0,196 0,541	0,804 0,002	0,643 0,024	-1,000 0,000

Contém nas células: razão de correlação / p-valor. Em negrito estão as correlações significativas.

CONCLUSÕES

A análise de correlação entre os metais permitiu inferir o Zn como indicador potencial de impacto ambiental. Esse apresentou associação positiva e forte com o Cr, Cu, Ni e Pb. A boa correlação do Hg com o Cu e Pb após a dragagem, pode permitir que o Zn também seja capaz de representá-lo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTM. ASTM D5258 – 02 Standard Practice for Acid-Extraction of Elements from Sediments Using Closed Vessel Microwave Heating. American Standard and Test Materials. USA. 2007
2. Bernhard M, Brinckman FE, Itgolic KJ. Why “speciation?” In: Bernhard M, Brinckman FE, Sadler PJ (eds) The importance of chemical “speciation” in environmental processes. Springer, Berlin Heidelberg New York, pp 7–14. 1986
3. Borovec Z. Evaluation of the concentrations of trace elements in stream sediments by factor and cluster analysis and the sequential extraction procedure. *Sci Total Environ* 177:237–250. 1996
4. Brasil. Resolução nº 344, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente, CONAMA, Publicada no DOU de 07/05/04. 2004
5. Calmano W, Hong J, Forstner U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Wat Sci Technol* 28:223–235. 1993
6. Calmano W, Wolfgang A, Forstner U. Exchange of heavy metals between sediment components and water. In: Broedaert AC, Gucer S, Adams F (eds) Metal speciation in the environment. NATO ASI Series G: Ecological Science, vol 23. Springer, Berlin Heidelberg New York, pp 503–522. 1990
7. EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias. 1997a. 1997b
8. Guevara-Riba A, Sahuquillo A, Rubio R, Rauret G. Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. *Sci Total Environ* 321(1–3): 241–255. 2004
9. Lager T, Hamer K, Schulz HD. Mobility of heavy metals in harbor sediments: an environmental aspect for the reuse of contaminated dredged sediments. *Environ Geol* 48(1): 92–100. 2005
10. Nystrom GM, Ottosen LM, Villumsen A. The use of sequential extraction to evaluate the remediation potential of heavy metals from contaminated harbor sediment. *J Physique IV* 107(2): 975–978. 2003
11. Rauret G, Tubio R, Lopez-Sanchez JF, Casassas E. Determination and speciation of copper and lead in sediments of a Mediterranean river (River Tenes, Catalonia, Spain). *Water Res* 22: 449–455. 1988
12. Szefer P, Glasby GP, Penpkowiak J, Kaliszan R. Extraction studies of heavy-metal pollutants in surficial sediments from the Southern Baltic Sea of Poland. *Chem Geol* 120: 111–126. 1995