

**AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS NOS
SEDIMENTOS DO RIO GRAVATAÍ (RS) NOS
ANOS DE 2000 E 2013**

Nícolas Bitello Winck¹

Nathalia Chaves Cardoso²

Celso Troian de Carvalho³

Maria Lucia Kolowski Rodrigues⁴

RESUMO

No RS, um dos ambientes fluviais mais sujeitos à contaminação por elementos potencialmente tóxicos é a bacia hidrográfica do rio Gravataí, região densamente urbanizada, com um importante pólo industrial e significativa atividade agrícola. Neste estudo, comparou-se o teor de Cd, Hg, Cu e Zn nos sedimentos do rio Gravataí em 2000 e 2013, visando identificar variações espaciais e temporais em sua qualidade ambiental. Na análise dos dados, usou-se o índice de geoacumulação. Os dados revelaram decaimento na qualidade ambiental do rio, no aspecto espacial e temporal, havendo a necessidade de tomadas de ação para minimizar os riscos locais de exposição humana e ecológica aos efeitos prejudiciais dos elementos avaliados.

Palavras-chave: Sedimento, rio Gravataí, elementos potencialmente tóxicos, índice de geoacumulação.

ABSTRACT

The Gravataí river basin is one of the fluvial environments most subject to contamination by potentially toxic elements in RS State, Brazil. This region comprises a densely populated area, an important industrial complex and significant agricultural activities. In this study we compared the content of Cd, Hg, Cu and Zn in Gravataí river sediments collected in 2000 and 2013, in order to identify spatial and temporal environmental quality variations. Data analysis was performed using the geoaccumulation index. The results revealed a decrease in the environmental quality of Gravataí river, both in spatial and temporal aspects. Actions are necessary in order to minimize risks of local human and ecological exposure to the harmful effects of the evaluated elements.

Keywords: Sediment, Gravataí river, potentially toxic elements, geoaccumulation index.

¹ Acadêmico do curso de Engenharia Ambiental/UFRGS – Bolsista PROBIC/FAPERGS/FEPAM

² Acadêmica do curso de Engenharia Ambiental/UFRGS – Bolsista PIBIC/CNPq/FEPAM

³ Químico do Serviço de Amostragem da FEPAM

⁴ Engenheira Química da Divisão de Química e do Programa de Pesquisas Ambientais da FEPAM – Orientadora

Os dados de 2000 foram compilados em relatório da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler (FEPAM) para o Projeto Pró-Guaíba (RODRIGUES, 2002) e os dados de 2013 foram gerados no âmbito do projeto de pesquisa “Avaliação Integrada da Qualidade Ambiental dos Sedimentos do Rio Gravataí, RS” (Projeto FAPERGS nº. 12/2316-5).

Entre as ferramentas utilizadas para avaliar a contaminação por elementos potencialmente tóxicos em sedimentos fluviais, o Índice de Geoacumulação (Igeo) proposto por MÜLLER (1979, apud FÖRSTNER, 1989) é referido na literatura por alguns autores (LAYBAUER, 1995; RODRIGUES; FORMOSO, 2006; SEPÚLVEDA et al., 2009; dentre outros). Além de indicar a intensidade da contaminação dos sedimentos em relação a um valor de referência, o Igeo facilita a comparação de dados de estudos realizados em diferentes locais (FÖRSTNER; WITTMANN, 1981).

MATERIAIS E MÉTODOS

Com base nas características observadas na região, nos dados da série histórica da FEPAM de monitoramento da qualidade da água do rio Gravataí (FEPAM, 2011) e nos dados de qualidade dos sedimentos do mesmo rio obtidos no Projeto Pró-Guaíba (RODRIGUES, 2002), foram selecionados três pontos para a realização do estudo (Tabela 1). A numeração das amostras refere-se à distância em quilômetros do local de coleta até a foz do rio Gravataí.

Tabela 1. Pontos de amostragem selecionados no rio Gravataí (GR).

Ponto de amostragem	Trecho do rio Gravataí	Local de amostragem	Município
GR 034	Médio	Passo dos Negros, a montante de Gravataí	Gravataí
GR 008	Inferior	A jusante de Cachoeirinha	Cachoeirinha
GR 006	Inferior	A jusante do arroio da Areia	Canoas/Porto Alegre

As amostragens ocorreram em períodos de verão (janeiro de 2000 e janeiro de 2013), caracterizados pela baixa disponibilidade hídrica e pela maior estabilidade dos depósitos de fundo. A coleta dos sedimentos foi realizada pelo Serviço de Amostragem da FEPAM, conforme procedimentos padronizados (MOZETO, 2006; RODRIGUES, 1997; 2007). As amostras foram peneiradas em malha de nylon com abertura de 63 µm, secas em estufa a uma temperatura <math><37^{\circ}\text{C}</math> e maceradas em gral de ágata. As análises de Cd, Cu e Zn foram realizadas por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP/OES), após tratamento das amostras com ácido nítrico, clorídrico e fluorídrico, em sistema de digestão por micro-ondas (USEPA, 1996). As análises de mercúrio envolveram digestão em meio ácido fortemente oxidante (USEPA, 1995), com leitura por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio (AAS/CV). Todos os resultados foram expressos para a fração silte-argila (<math><63\ \mu\text{m}</math>), em base seca (Figura 2).

Figura 2: Coleta e preparação das amostras de sedimento.



Na análise dos dados de elementos potencialmente tóxicos, na forma total, empregou-se o índice de geoacumulação (Igeo). Este índice avalia a intensidade da contaminação dos sedimentos, estabelecendo uma relação entre o teor do elemento considerado no ponto de interesse e um valor de referência (nível basal ou *background* geoquímico estimado para a região). O Igeo pode ser calculado com emprego da Equação 1 (FÖRSTNER; WITTMANN, 1981):

$$Igeo = \frac{\log_2 C_n}{1,5 \times C_b} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

C_n = teor do elemento n na fração $<63 \mu\text{m}$ do sedimento a ser classificado;

1,5 = fator de correção para possíveis variações do valor de *background*;

C_b = teor médio de *background* do elemento n nos sedimentos da região.

A classificação dos sedimentos conforme a determinação do Igeo é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Classificação dos sedimentos de acordo com o Igeo.

Valor do Igeo	Classe do Igeo	Classificação do sedimento
>5	6	Extremamente poluído
>4 a 5	5	Fortemente poluído a muito fortemente poluído
>3 a 4	4	Fortemente poluído
> 2 a 3	3	Moderadamente poluído a fortemente poluído
>1 a 2	2	Moderadamente poluído
>0 a 1	1	Não poluído a moderadamente poluído
<0	0	Praticamente não poluído

Neste estudo, foi considerado como nível basal o valor médio das concentrações encontradas em janeiro de 2000 em sedimentos da Área de Preservação Ambiental (APA) do Banhado Grande. Os valores de referência foram os seguintes: 16,1 mg kg⁻¹ para cobre Cu; 56,7 mg kg⁻¹ para Zn e 72,7 µg kg⁻¹ para Hg. Quanto a Cd, o valor obtido no Banhado Grande foi inferior ao limite de detecção do método analítico (LD = 0,4 mg Cd

kg⁻¹). Assim, no cálculo do Igeo de cádmio, arbitrou-se como valor de referência uma concentração equivalente à metade do limite de detecção (1/2 LD = 0,2 mg Cd kg⁻¹).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das duas campanhas de amostragem indicaram um aumento gradual do teor de Cd, Cu, Hg e Zn nos sedimentos, de montante para jusante no curso do rio. Esta tendência espacial é indicada pelos valores de Igeo, conforme as Figuras 3, 4, 5 e 6, respectivamente.

Considerando o conjunto dos elementos avaliados, o Igeo variou de 0 a 3 em 2000, classificando os sedimentos ao longo do rio como “praticamente não poluídos” até “moderadamente poluídos a fortemente poluídos”. Em 2013, o Igeo apresentou uma variação entre 1 e 4, o que correspondeu a uma classificação dos sedimentos de “não poluídos a moderadamente poluídos” até “fortemente poluídos”.

Figura 3: Índice de geoacumulação (Igeo) de Hg nos locais amostrados em jan/2000 e jan/2013.

Classificação	Classe do Igeo	Igeo	GR 034 2000	GR 008 2000	GR 006 2000	GR 034 2013	GR 008 2013	GR 006 2013
Extremamente poluído	6	>5						
Fortemente poluído a muito fortemente poluído	5	>4 a 5						
Fortemente poluído	4	>3 a 4						
Moderadamente poluído a fortemente poluído	3	>2 a 3						Hg
Moderadamente poluído	2	>1 a 2			Hg		Hg	
Não poluído a moderadamente poluído	1	>0 a 1		Hg		Hg		
Praticamente não poluído		< 0	Hg					

Figura 4: Índice de geoacumulação (Igeo) de Cd nos locais amostrados em jan/2000 e jan/2013.

Classificação	Classe do Igeo	Igeo	GR 034 2000	GR 008 2000	GR 006 2000	GR 034 2013	GR 008 2013	GR 006 2013
Extremamente poluído	6	>5						
Fortemente poluído a muito fortemente poluído	5	>4 a 5						
Fortemente poluído	4	>3 a 4					Cd	Cd
Moderadamente poluído a fortemente poluído	3	>2 a 3				Cd		
Moderadamente poluído	2	>1 a 2						
Não poluído a moderadamente poluído	1	>0 a 1			Cd			
Praticamente não poluído		< 0	Cd	Cd				

Figura 5: Índice de geoacumulação (Igeo) de Cu nos locais amostrados em jan/2000 e jan/2013.

Classificação	Classe do Igeo	Igeo	GR 034 2000	GR 008 2000	GR 006 2000	GR 034 2013	GR 008 2013	GR 006 2013
Extremamente poluído	6	>5						
Fortemente poluído a muito fortemente poluído	5	>4 a 5						
Fortemente poluído	4	>3 a 4						
Moderadamente poluído a fortemente poluído	3	>2 a 3						Cu
Moderadamente poluído	2	>1 a 2		Cu	Cu	Cu	Cu	
Não poluído a moderadamente poluído	1	>0 a 1						
Praticamente não poluído		< 0	Cu					

Figura 6: Índice de geoacumulação (Igeo) de Zn nos locais amostrados em jan/2000 e jan/2013.

Classificação	Classe do Igeo	Igeo	GR 034 2000	GR 008 2000	GR 006 2000	GR 034 2013	GR 008 2013	GR 006 2013
Extremamente poluído	6	>5						
Fortemente poluído a muito fortemente poluído	5	>4 a 5						
Fortemente poluído	4	>3 a 4						
Moderadamente poluído a fortemente poluído	3	>2 a 3			Zn	Zn	Zn	
Moderadamente poluído	2	>1 a 2		Zn				
Não poluído a moderadamente poluído	1	>0 a 1				Zn		
Praticamente não poluído		<0	Zn					

A classificação dos sedimentos do rio Gravataí de acordo com o Igeo revelou um expressivo aumento da contaminação por elementos potencialmente tóxicos no ano de 2013 em comparação ao ano de 2000 (Tabela 3), indicado pelos aumentos de classe. O ponto GR006 (Figura 7) destacou-se em ambos os períodos, por apresentar os maiores teores de todos os elementos analisados. Uma possível causa para a contaminação observada neste local seria a contribuição de despejos urbanos e industriais, principalmente provenientes da zona norte de Porto Alegre e de Cachoeirinha.

Tabela 3. Aumento nas classes de Igeo de janeiro de 2000 para janeiro de 2013, nos pontos avaliados.

	Hg	Cd	Cu	Zn
GR 034	0 → 1	0 → 3	0 → 2	0 → 1
GR 008	1 → 2	0 → 4	2 → 2	2 → 3
GR 006	2 → 3	1 → 4	2 → 3	3 → 3

Figura 7: Ponto de amostragem GR006, a jusante do Arroio da Areia.



Como os valores de Igeo relacionam os teores de elementos potencialmente tóxicos nos sedimentos a um valor de referência local, é possível estabelecer comparações entre resultados obtidos em diferentes estudos (FÖRSTNER; WITTMANN, 1981). Laybauer (1995), por exemplo, aplicou o Igeo para avaliar os níveis de contaminação por estes elementos em sedimentos fluviais da região das Minas do Camaquã, RS, sob influência da exploração de jazidas de Cu. O autor obteve valores de Igeo entre 4 e 5 (classe 5) para Cu, classificando os sedimentos como “fortemente a muito fortemente poluídos”, na área sob maior influência da mineração. Quanto a Cd e Zn, os valores de Igeo foram inferiores a zero, indicando sedimentos “praticamente não poluídos” por estes elementos. No rio Gravataí, o Igeo apontou sedimentos, em geral, “moderadamente poluídos” por Cu (classe 2). Em 2013, contudo, o ponto GR006 atingiu a classe 3, correspondente a sedimentos “moderadamente poluídos a fortemente poluídos” por este metal.

Em estudo realizado entre 1997 e 1998 com os sedimentos do estuário de Santos-Cubatão (SP), Luiz-Silva et al. (2002) obtiveram um Igeo médio igual a 3 para Hg no rio Cubatão (n=12), com um Igeo máximo de 5. Este rio recebe a influência da cidade de Cubatão, que abriga um dos mais importantes pólos industriais do Brasil, e os autores referem que os sedimentos locais por si só podem constituir uma fonte potencial de contaminação por Hg. Comparando os anos de 2000 e 2013, observou-se no rio Gravataí um aumento de classe do Igeo, no período mais recente, para os três locais avaliados. No ponto GR006 as condições foram similares às observadas no rio Cubatão, ou seja, sedimentos “moderadamente a fortemente poluídos” por Hg.

Sepúlveda et al. (2009) empregaram o Igeo para avaliar o enriquecimento de alguns metais em sedimentos de lagoas urbanas situadas em Concepción, Chile. Os resultados mostraram um grau de contaminação “ausente a moderado” para Cd, “moderado a alto” para Zn e “alto” para Cu. Os autores associaram a contaminação por estes elementos a

contribuições difusas da área urbano-industrial adjacente. Em geral, no rio Gravataí, os níveis de Cu foram comparativamente mais reduzidos e os níveis de Zn foram similares. Contudo, foi constatada uma maior contaminação por Cd, classificando os sedimentos do Gravataí como “moderadamente a fortemente poluídos” por este metal.

Cesar et al. (2011) selecionaram alguns metais para investigar a contaminação ambiental dos sedimentos da bacia do rio Piabanha, impactada simultaneamente por despejos domésticos e industriais, como é o caso do rio Gravataí. Com a aplicação do Igeo, verificaram uma “poluição ausente a moderada” dos sedimentos por Cu e Zn. Quanto a Hg, predominaram valores de Igeo entre 2 e 3, atingindo um máximo de 4, que corresponde a uma “forte poluição” dos sedimentos. Em comparação ao rio Piabanha, foi constatada uma maior contaminação por Zn e similar por Cu no rio Gravataí. Os níveis de Hg neste rio foram mais reduzidos, predominando valores de Igeo entre 1 e 2, com um máximo igual a 3.

Cd e Hg são metais altamente tóxicos e amplamente conhecidos por sua capacidade de causar sérios danos à saúde humana e ao meio ambiente. A contaminação por Cd é frequente em sedimentos de regiões industrializadas e, muitas vezes, está associada à contaminação por Zn (Förstner e Wittmann, 1981; Jordão et al., 1990). Além disso, o lixo urbano pode conter Cd proveniente de várias fontes (ATSDR, 2008). Quanto ao Hg, Marins et al. (2004) referem que, depois das fontes industriais, as fontes difusas são as atividades antrópicas que mais necessitam de controle para adequação dos níveis de Hg no meio ambiente. Dentre estas fontes podem ser destacados os lixões, as atividades hospitalares e os efluentes domésticos e urbanos.

Cu e Zn são considerados micronutrientes essenciais e desempenham importante papel no metabolismo de vários organismos. Porém, quando presentes em elevadas concentrações, podem causar efeitos adversos à saúde humana e à biota. As principais fontes de contaminação por Cu e Zn estão associadas a rejeitos industriais, bem como à aplicação de pesticidas, herbicidas e fertilizantes, que comumente contêm elevadas concentrações de sais destes elementos (CESAR et al., 2011). Desta forma, possíveis fontes de Cu e Zn estão relacionadas à gestão inadequada de rejeitos domésticos e industriais, além da aplicação de agroquímicos.

CONCLUSÃO

O estudo de comparação do teor de elementos potencialmente tóxicos nos sedimentos do rio Gravataí nos anos de 2000 e 2013, com emprego do Igeo, permitiu a observação de variações tanto espaciais quanto temporais. Verificou-se um expressivo aumento do grau de contaminação por Cd, Hg, Cu e Zn nos sedimentos do trecho de rio avaliado nos dois períodos, no sentido de montante para jusante. Houve também um expressivo aumento do grau de contaminação dos sedimentos no período mais recente. Ressalta-se, portanto, a necessidade de intensificar a tomada de ações para reduzir os riscos de exposição local aos efeitos nocivos da ocorrência de Cd, Hg, Cu e Zn nos sedimentos do rio Gravataí.

AGRADECIMENTOS

Ao Serviço de Amostragem da FEPAM, especialmente ao técnico Cledion Aldo de Moura Peixoto. À Geógrafa Lílian Waquil Ferraro (GEO/FEPAM). À FAPERGS e ao CNPq, pela concessão de bolsas de Iniciação Científica a Níkolos Bitello Winck e a Nathalia Chaves Cardoso, respectivamente.

REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profiles, 2014. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp>> Acesso em: julho 2014.

CESAR, R. et al. Distribuição de mercúrio, cobre, chumbo, zinco e níquel em sedimentos de corrente da bacia do rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro. *Geochimica Brasiliensis*, v. 25, n. 1, p. 35-45, 2011.

ESTEVES, F. de A. *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro: Interciência/FINEP, 1988. 575 p.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. *Metal pollution in the aquatic environment*. 2.ed. Berlin: Springer-Verlag, 1981. 486 p.

FÖRSTNER, U. Contaminated Sediments. In: BHATTACHARJI, S. et al. *Lecture notes in Earth Sciences*. Berlin: Springer-Verlag, 1989. v. 21, p. 1-157..

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER, *Região hidrográfica do Guaíba*. 2011. Disponível em: <<http://www.fepam@rs.gov.br>>. Acesso em: 5 dez. 2013.

JORDÃO, C. P. et al. Contaminação de sedimentos fluviais por metais pesados nas proximidades de uma indústria metalúrgica em Minas Gerais. *Geochimica Brasiliensis*, v. 4, n. 1, p. 9-15, 1990.

LAYBAUER, L. *Análise das transferências de metais pesados em águas e sedimentos fluviais na região das minas de Camaquã, RS*. 1995. 164 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1995,

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R. H. R.; KRISTOSCH, G. C. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos-Cubatão (SP). *Química Nova*, v. 25, n. 5, p. 753-756, 2002

MARINS, R. V. et al. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 763-770, 2004.

MOZETO, A. M. Coleta de sedimentos de ambientes aquáticos continentais, extração de águas intersticiais e determinação granulométrica. In: MOZETO, A. M.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. *Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos*

e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos: Cubo Multimídia, 2006. parte I, cap.1, p.25-35.

RODRIGUES, M. L. K. *Diagnóstico da poluição por elementos-traço no sedimento da bacia hidrográfica do rio Caí, RS*. 1997. 127 f. Dissertação (Mestrado em Biociências) - Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1997.

RODRIGUES, M. L. K. Caracterização da poluição por metais nos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Gravataí, RS. In: FEPAM/Projeto Pró-Guaíba. *Diagnóstico da poluição nos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Gravataí, RS*. Porto Alegre: FEPAM, 2002.

_____. *Origem, distribuição e mobilidade potencial de metais pesados em ambiente fluvial impactado por cortumes*. 2007. 255 f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.

RODRIGUES, M. L. K.; FORMOSO, M. L. L. Geochemical distribution of selected heavy metals in stream sediments affected by tannery activities. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 169, p. 167-184, 2006.

SEPÚLVEDA, E. G. et al. Enriquecimiento, disponibilidad y contaminación de metales traza (Cd, Cu, Pb y Zn) en sedimentos de lagunas urbanas de Concepción – Chile. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 902-907, 2009.

US ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. In: *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846*. Washington, DC.: USEPA, 1995.

US ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based sediments. In: *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846*. Washington, DC.: USEPA, 1996.