

Metais dissolvidos e particulados na Lagoa Mirim - RS

Ana Cláudia Friedrich¹, Luis Felipe H. Niencheski² & Isaac R. dos Santos³

¹Laboratório de Hidroquímica – FURG, Rio Grande, RS – anaclaudiafriedrich@yahoo.com.br

²Laboratório de Hidroquímica – FURG, RS – dqmhidro@furg.br

³Departamento de Geoquímica Ambiental – UFF, RJ – isaacrsantos@yahoo.com.br

RESUMO

A Lagoa Mirim é compartilhada entre Brasil e Uruguai, e suas águas são utilizadas para irrigação agrícola e abastecimento público. Este trabalho tem como objetivo avaliar sua qualidade hídrica através dos teores de metais dissolvidos (Cu, Cr, Zn, Pb, Ni, Cd, Fe, Mn, Al, Hg e As), particulados (Cu, Cr, Zn, Pb, Ni, Cd, Fe, Mn e Al) e discutir a utilização do ferro e alumínio como normalizadores geoquímicos. Foram coletadas amostras de água em 24 estações distribuídas ao longo da Lagoa. Processos naturais como eventos meteorológicos e hidrodinâmicos apresentaram influência direta nas concentrações dos metais, sobrepondo-se a influência antrópica. O Fe foi o principal carreador geoquímico no material em suspensão, sendo mais indicado como normalizador geoquímico. A Lagoa Mirim pode ser considerada pouco impactada em relação aos teores de metais, com exceção do Zn e Cd.

PALAVRAS-CHAVE: (lagoa costeira, qualidade hídrica, metais)

1. INTRODUÇÃO

Metais ocorrem naturalmente na crosta terrestre. Entretanto, atividades antrópicas têm liberado grandes quantidades de contaminantes metálicos nos ecossistemas costeiros. O estudo de metais no material em suspensão permite uma avaliação integrada das fontes de contaminação na bacia de drenagem de lagoas costeiras, enquanto que os metais dissolvidos são mais biodisponíveis pela biota aquática, fazendo com que sua avaliação seja de fundamental importância para a identificação dos riscos biológicos.

Localizada entre as latitudes 32°09' e 33°37' S, a Lagoa Mirim é compartilhada entre Brasil e Uruguai, com área de 3.749 km² e profundidade média de 6 m. A Lagoa Mirim está ligada à Laguna dos Patos através do Canal São Gonçalo (Figura 1), formando o maior sistema lagunar da América do Sul. A água flui apenas no sentido Mirim-Patos, visto que existe uma barragem que impede o aporte das águas salinas do estuário da Lagoa dos Patos em direção à Lagoa Mirim, quando há a inversão do fluxo. Além de sua importância em relação à qualidade de vida dos cerca de 1 milhão de habitantes que vivem em sua bacia de drenagem, ela apresenta importante papel na manutenção da umidade dos banhados do Taim, reconhecidos como Reserva da Biosfera pela UNESCO e como ponto de alimentação e nidificação de aves migratórias. A cultura de arroz é a principal atividade econômica na sua bacia de drenagem. Essa cultura utiliza cerca de 423 m³.s⁻¹ de água para irrigação, cerca de 180 kg.ha⁻¹.ano⁻¹ de fertilizante tipo NPK e grandes quantidades de pesticidas. Isso representa uma importante possibilidade de contaminação, visto que pesticidas e fertilizantes podem ser importantes fontes de metais para ecossistemas aquáticos [10, 8, 1]. Atividades urbanas e industriais são pouco importantes na bacia.

Apesar de possuir algumas características peculiares, como grande tamanho, localização em região de fronteira, importância ecológica e econômica, a Lagoa Mirim é muito pouco estudada. A maioria dos estudos são a respeito de aspectos geológicos [21] e hidrológicos [6]. Recentemente foram concluídos os primeiros estudos sobre metais em sedimentos de fundo [18, 13]. Cabe salientar que os dados de metais na coluna d'água desta lagoa são inéditos. O objetivo é caracterizar a qualidade do ambiente hídrico da Lagoa Mirim, através dos teores de metais dissolvidos e particulados, servindo de base para futuros estudos ambientais, investigar a possibilidade de contaminação antrópica neste ambiente e discutir a utilização de ferro e alumínio, como normalizadores geoquímicos neste ambiente.



Figura 1: Mapa da área de estudo. Os círculos preenchidos representam os pontos onde foram realizadas análises de metais no material particulado.

2. MATERIAL E MÉTODOS

No total foram coletadas amostras de água superficial em 24 estações distribuídas ao longo da lagoa para análises químicas na fração dissolvida e em 12 estações para análises na fração particulada, em um cruzeiro realizado em setembro de 2001 (inverno), a bordo da Lancha Oceanográfica Larus. As amostras foram coletadas com garrafa tipo Van Dorn, filtradas imediatamente após a coleta em filtro de acetato de celulose de $0,45 \mu\text{m}$. A fração destinada a análise dos metais dissolvidos foi preservada com HNO_3 Suprapur® Merck e congeladas até

o momento da análise. Parâmetros como temperatura, pH, condutividade, foram determinados a bordo, através de equipamentos portáteis. A bordo também foi determinado oxigênio dissolvido pelo método de Winkler segundo ref. [11]. Material em suspensão (MS) foi determinado segundo procedimento descrito na ref. [2]. Análise dos metais seguiu a metodologia descrita na ref. [15].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os dados dos metais estudados e os parâmetros hidroquímicos de condutividade, pH, oxigênio dissolvido e material em suspensão, os quais foram utilizados como parâmetros condicionantes do comportamento dos metais pesados. Os valores de pH oscilaram em torno da neutralidade. A condutividade apresentou valores bastante baixos, caracterizando o caráter límnic do sistema, devido à presença da barragem que impede a entrada de águas estuarinas. Refletindo as baixas profundidades médias, a coluna d'água esteve bastante oxigenada, apresentando valores de saturação de oxigênio sempre acima de 80%, com exceção da estação de amostragem 9 (65%).

Os teores de Hg e As dissolvidos estiveram sempre abaixo do limite de detecção do método, $0,5\mu\text{g.L}^{-1}$ e $2\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. Comparou-se os resultados de metais dissolvidos obtidos neste estudo com a Legislação Holandesa para águas não poluídas [19] por esta ser mais restritiva que a brasileira, que contempla apenas metais totais (incluindo metais dissolvidos e particulados, sem filtração da amostra). Salienta-se que a Legislação Holandesa apresenta limites para os metais Zn ($30\mu\text{g.L}^{-1}$), Pb ($25\mu\text{g.L}^{-1}$), Cd ($0,2\mu\text{g.L}^{-1}$), Cu ($3\mu\text{g.L}^{-1}$) e Ni ($10\mu\text{g.L}^{-1}$), com os respectivos limites expressos entre parêntese. Os teores metálicos foram sempre inferiores aos apresentados nesta legislação, com exceção do Zn, em quase 50% estações de amostragem distribuídas ao longo da Lagoa, ou seja, não caracterizando contaminação pontual. O sedimento de fundo da Lagoa Mirim pode ser considerado empobrecido em relação ao Zn, cujo teor médio foi de $55,9\pm 17,6\text{ mg.kg}^{-1}$ [18]. O conhecimento do background deste metal na Lagoa Mirim é decisivo para afirmar a origem dos altos valores encontrados, já que são utilizados fungicidas e pesticidas nas lavouras marginais, as quais muitas vezes contêm Zn em sua formulação como princípio ativo [10].

As concentrações dos metais dissolvidos foram extremamente variáveis e não foram observados padrões de distribuição e comportamento. Esses resultados indicam a grande instabilidade do sistema, ausência de fontes poluentes pontuais e a necessidade de estudos mais amplos.

Tabela 1: Estatística descritiva dos parâmetros químicos. Dados de metais dissolvidos expressos em $\mu\text{g.L}^{-1}$ e de metais no material particulado expressos em mg.kg^{-1} .

Parâmetros	Fração dissolvida (n=24)				Material Particulado (n=12)			
	Média	DP	Max	Min	Média	DP	Max	Min
Cu	2,65	1,66	7,71	0,81	38,2	6,3	50,5	29,5
Cr	1,07	0,21	1,42	0,70	61,7	37,4	114,8	0,0
Zn	55,8	64,5	250	0,00	132,6	17,0	172,4	110,5
Pb	4,06	1,34	7,30	2,19	9,9	3,9	18,0	4,5
Ni	2,13	4,14	18,84	0,07	78,1	33,0	134,6	29,3
Cd	0,16	0,13	0,56	0,02	3,1	1,2	5,4	1,4

Fe	188,9	111,5	480,0	53,3	51.877,0	14.979,4	83.872,7	26.913,8
Mn	18,30	14,47	53,85	2,46	532,5	101,2	696,3	331,3
					115.777,			
Al	231,67	157,79	584,68	21,81	3	12.793,2	144.457,8	91.610,7
pH	7,01	0,46	8,49	6,28	-	-	-	-
O ₂ (mg.L ⁻¹)	9,6	1,1	11,9	8,5	-	-	-	-
MS (mg.L ⁻¹)	54,0	18,0	99,6	23,2	-	-	-	-
Cond. (mS.cm ⁻¹)	81,7	16,9	111,7	40,5	-	-	-	-

Os teores de MS variaram entre 23,2 e 99,6mg.L⁻¹. As concentrações de MS provavelmente são controladas por eventos cíclicos de ressuspensão e deposição de sedimentos porque a Lagoa Mirim situa-se em região ventosa, apresenta baixa declividade do fundo, é bastante rasa, possui um enorme fetch para geração de ondas e sua orientação é coincidente com os ventos predominantes na região (NE). Essas características determinam a ocorrência frequente do processo de ressuspensão de sedimentos em ecossistemas aquáticos devido à ação de ondas geradas por vento [3].

Durante o processo de ressuspensão, os sedimentos de fundo mais grosseiros são remobilizados, enquanto que durante períodos de calmaria o material particulado é constituído essencialmente de partículas finas (argilosas e orgânicas). Isto traz importantes implicações geoquímicas, visto que os metais pesados encontram-se preferencialmente associados a partículas finas dos sedimentos [24].

Fez-se necessário o conhecimento da inter-relação das variáveis em estudo, a qual foi investigada através da utilização da análise de componentes principais (ACP), seguindo o descrito na ref. [23]. Para os dados de metais dissolvidos, a ACP não foi satisfatória devido à ausência de correlação linear entre as variáveis, por isso não é apresentada neste trabalho. Já para os metais particulados a ACP se mostrou uma importante ferramenta para interpretação dos dados (Tabela 2) e para a escolha do melhor normalizador geoquímico [12].

Tabela 2: Peso das variáveis para cada componente principal. Valores em negrito são os mais importantes para cada CP (>0,7).

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
Cond.	0,82	-0,26	-0,37	-0,02
Ph	0,54	0,08	-0,76	0,21
OD	-0,26	0,09	-0,35	-0,46
MS	-0,93	0,22	-0,11	-0,01
Cd	0,10	0,22	0,41	-0,78
Ni	0,65	0,27	-0,14	-0,46
Fe	0,91	0,04	0,28	0,20
Mn	0,48	-0,71	0,01	-0,29
Zn	0,90	0,39	0,02	0,06
Cu	0,75	0,31	0,48	0,20
Cr	0,32	0,68	-0,11	-0,14
Pb	0,08	-0,64	0,57	0,06
Al	-0,29	0,86	0,28	0,18
Exp.variância	38,2	20,1	14,6	10,1

A componente principal (CP) 1 explicou 38,2% da variabilidade dos dados e apresentou altos valores para condutividade, MS, Fe, Zn, Cu e Ni. Esta CP é representativa da fase geoquímica dominada pelos óxidos e hidróxidos de ferro, os quais são os mais importantes suportes geoquímicos na Lagoa Mirim [18] e na Lagoa dos Patos [4, 5].

O Al foi o metal com maior carga na CP 2, assim essa CP é representativa da fase geoquímica dominada pelos argilo-minerais. Aparentemente os argilo-minerais têm papel secundário no controle das concentrações da maioria dos metais. O Mn, Pb e Cd apresentaram pouca interdependência com os outros metais, indicando que possuem comportamento peculiar na Lagoa Mirim, da mesma maneira que observado nos sedimentos de fundo [18]. O pH e oxigênio dissolvido apresentaram pouca influência sobre os teores de metais particulados.

De fato, os metais particulados Fe, Zn, Cu e Ni ocorrem em concentrações inversamente proporcionais aos teores de MS (Tabela 2; Figura 2), o que pode ser atribuído a remobilização de partículas grosseiras dos sedimentos de fundo. Desse modo, o processo de ressuspensão causa uma diluição nos teores de metais particulados.

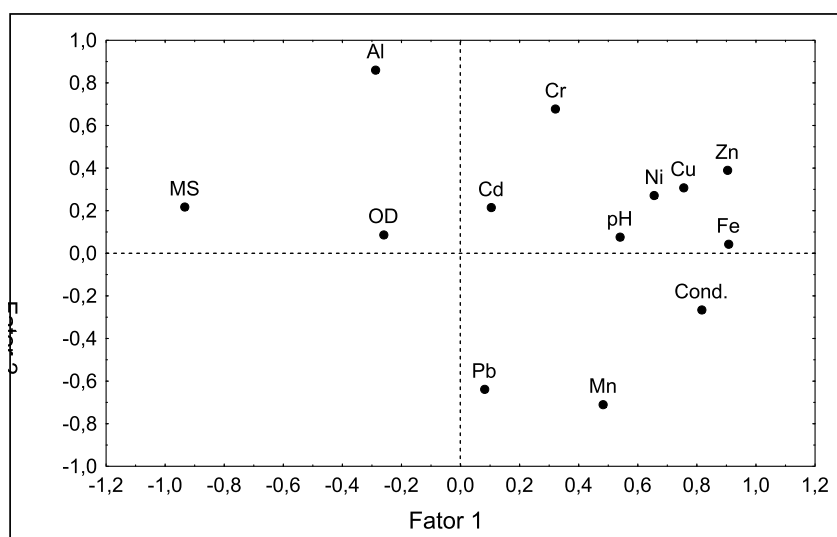


Figura 2: Representação espacial dos componentes principais 1 e 2 (fator 1 e fator 2, respectivamente) para as variáveis em estudo.

A possibilidade de contaminação do MS foi avaliada através do fator de enriquecimento metálico (FE), o qual é calculado pela razão entre a concentração do metal no material particulado/normalizador no material particulado dividido pela razão entre metal na crosta terrestre/normalizador na crosta terrestre [17]. Metais como Al, Li e Fe têm sido amplamente usados como normalizadores geoquímicos [9]. Neste trabalho o Fe e Al foram utilizados como normalizadores e a média da crosta terrestre como valores de referência [22].

A utilização de diferentes normalizadores pode induzir a diferentes interpretações do FE, como exemplificado para o Zn na Figura 3.

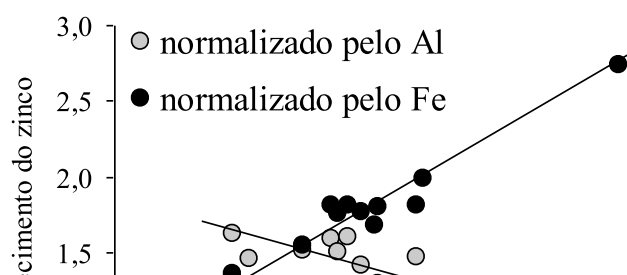


Figura 3: Fator de enriquecimento do zinco normalizado pelo Fe e Al versus MS.

A correlação entre o FE do Zn com os teores de MS é positiva se utilizado o ferro como normalizador e negativa se utilizado o alumínio. Isso significa que a utilização do alumínio indica que um aumento nas concentrações de MS, como em eventos de ressuspensão, diminui o FE do zinco, mascarando eventuais aportes antrópicos. Isto também foi observado na região estuarina da Lagoa dos Patos [14, 15] e aparentemente é uma característica inerente a sistemas influenciados por processos de ressuspensão. Portanto, a utilização do alumínio como normalizador levaria a conclusões divergentes.

A avaliação da contaminação do MS também depende do normalizador utilizado. O FE calculado com normalização pelo alumínio sempre é inferior aos normalizados pelo ferro (Figura 4). Isso significa que a utilização do alumínio pode subestimar eventuais alterações de origem antrópica, e a utilização do ferro é mais restritiva (conservadora) se utilizado em estudos de monitoramento e controle ambiental.

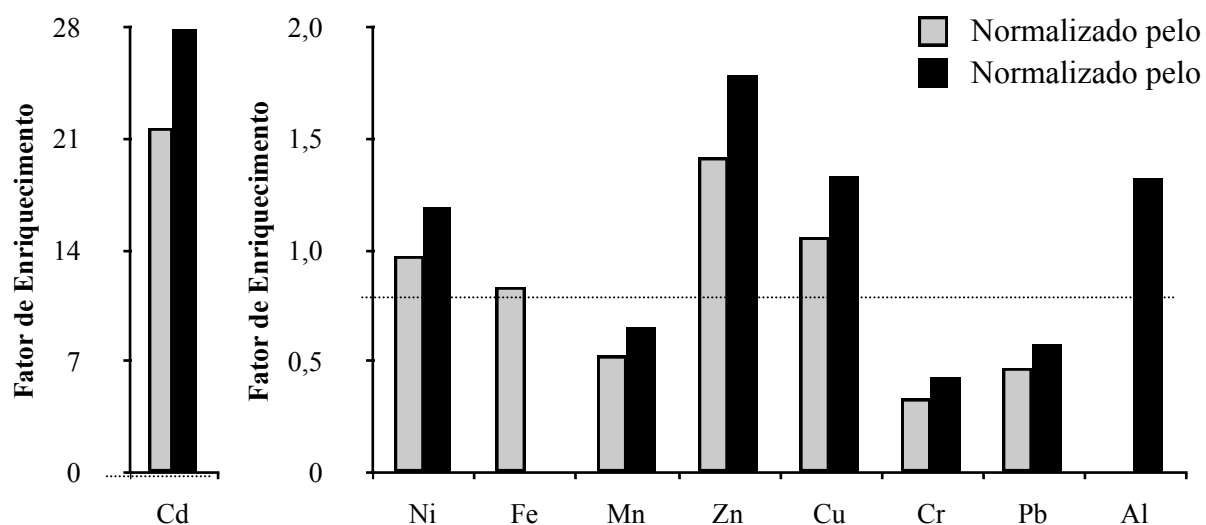


Figura 4: Fator de enriquecimento médio e desvio padrão, normalizado pelo ferro e alumínio. Linha pontilhada indica o limite entre os valores normais (abaixo de 1) ou enriquecidos (acima de 1), segundo FE.

Com ambos normalizadores, o Zn e Cu apresentaram FE levemente acima de 1, o que indica uma contaminação pequena, ou anomalias geoquímicas naturais na região. O Ni apresenta FE médio levemente acima de 1 apenas quando suas concentrações são normalizadas pelo ferro. O Cd foi o metal com maior FE médio, o que sugere a ocorrência de importantes aportes antrópicos. Entretanto, isto não foi observado nos sedimentos de fundo [18], o que indica a necessidade de estudos específicos adicionais. Provavelmente os fertilizantes fosfatados aplicados nas lavouras de arroz da bacia de drenagem são as fontes de Cd para a Lagoa Mirim. Isto se deve ao fato de que a rocha fosfatada, matéria prima para fabricação de fertilizantes, apresenta altos teores de Cd, até 100 vezes maiores dos que os valores de background da Lagoa dos Patos [16]. Outros autores também evidenciam o potencial de aporte de Cd associado a fertilizantes fosfatados [10, 7, 20]. Não foram observadas evidências de contaminação por Pb, Mn e Cr (Figura 4).

4. CONCLUSÕES

Este artigo apresenta os primeiros dados de metais para a coluna d'água da Lagoa Mirim, servindo de referência para futuros estudos. Destacam-se algumas características que parecem ser inerentes a esse sistema:

- 1) Os processos naturais condicionam a instabilidade do sistema, controlando as concentrações de MS que têm influência fundamental nas concentrações de metais particulados e dissolvidos, e assim sobrepondo-se a influência antrópica.
- 2) O ferro (na forma de óxidos e hidróxidos) é o principal carreador geoquímico no material em suspensão da Lagoa Mirim em detrimento ao alumínio (argilo-minerais). Portanto, o ferro é mais indicado como normalizador geoquímico do que o alumínio.
- 3) A Lagoa Mirim pode ser considerada um ambiente ainda pouco impactado em relação a metais pesados. Entretanto, os valores relativamente elevados de Zn dissolvido e particulado e, principalmente Cd particulado, evidenciam a necessidade de novas abordagens. Portanto, avaliações dos níveis de contaminação por pesticidas e atividades de monitoramento entre Brasil e Uruguai são fundamentais para a preservação desse ecossistema.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDEL-HALEEM, A.S.; SROOR, A.; EL-BAHI, S.M.; ZOHNY, E. *Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis*. Applied Radiation and Isotopes. 55: 569-573. 2001.

2. AMINOT, A.; CHAUSSEPIED, M. *Manuel des analyses chimiques en milieu marin*. CNEXO, Berst, p. 396. 1983.
3. ARFI, R.; GUIRAL, D.; BOUVY, M. *Wind induced resuspension in a shallow tropical lagoon*. *Estuarine Coastal Shelf Science*. 36(6): 587-604. 1993.
4. BAISCH, P.R.; NIENCHESKI, F.; LACERDA, L. *Trace Metals Distribution in sediments of the Patos Lagoon Estuary, Brasil. Metals in coast Environments of Latin America*. (Seeliger U., de Lacerda L. et Patchinerlam S.R., eds.). Springer-Verlag. Berlin. pp 59-64. 1988.
5. BAISCH, P. *Les oligo-éléments métalliques du système fluvio-lagunaire dos Patos - Flux et Devenir (Brésil)*. Université de Bordeaux I, France. 345p. 1994.
6. BELTRAME, L.F.S.; TUCCI, C.E.M. (Organizadores). *Estudo para avaliação e gerenciamento da disponibilidade hídrica da Bacia da Lagoa Mirim*. Porto Alegre: Instituto de pesquisas Hidráulicas/UFRGS. Vol 1. 128 p. 1998.
7. BENNET-CHAMBERS, M.; DAVIES, P.; KNOTT, B. *Cadmium in aquatic ecosystems in Western Australia: a legacy of nutrient-deficient soils*. *Journal of Environmental Management*. 57, 283-295. 1999.
8. CAMELO, L.G.L.; MIGUEZ, S.R.; MARBÁN, L. *Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina*. *The Science of Total Environment*. 202: 245-250. 1997.
9. DASKALAKIS, K.D.; T.P. O'CONNOR. *Distribution of chemical contamination in coastal and estuarine sediments*. *Marine Environmental Research*. 40: 381-398. 1995.
10. GARCIA, G. E.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. *Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils*. *Environmental Pollution*. 92(1): 19-25. 1996.
11. GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, K.; KREMKING, K. *Methods of seawater analysis*. 2nd ed, Verlag Chemie Weinheim. 1983.
12. LIU, W.X.; LI, X.D.; SHEN, Z.G.; WANG, D.C.; WAI, O.W.H.; LI, Y.Z. *Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River estuary*. *Environmental Pollution*. 121: 377-388. 2003.
13. MIRLEAN, N.; ANDRUS, V.E.; BAISCH, P.; GRIEP, G.; CASARTELLI, M.R. *Arsenic pollution in Patos Lagoon estuarine sediments, Brazi.*, *Marine Pollution Bulletin*, In Press.
14. NIENCHESKI, L.F.; WINDOM, H.L.; SMITH, R. *Distribution of particulate trace metal in Patos lagoon estuary (Brazil)*. *Marine pollution Bulletin*. 28(2): 96-102. 1994.
15. NIENCHESKI, L.F.; BAUMGARTEN, M.G.Z. *Distribution of particulate trace metal in the southern part of the Patos Lagoon estuary*. *Aquatic Ecosystem Health and Management*. 3(4): 515-520. 2000.
16. NIENCHESKI, L.F.H., BARAJ, B.; FRANÇA, R.G.; MIRLEAN, N. *Lithium as a normalizer for assessment of anthropogenic metal contamination of sediments of the southern area of Patos Lagoon*. *Aquatic Ecosystem Health and Management*. 5(4): 473-483. 2002.

17. SALOMONS W.; FÖRSTNER U. *Metals in the Hydrocycle*. Berlin: Springer-Verlag, 349 p. 1984.
18. SANTOS, I.R., *Geoquímica de elementos metálicos e matéria orgânica em sedimentos superficiais da Lagoa Mirim, RS, Brasil*. Rio Grande, 2003. Monografia, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 49p.
19. SZYMANOWSKA, A.; SAMECKA-CYMERMAN, A.; KEMPERS, A.J. *Heavy Metals in Three Lakes in West Poland*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 43: 21-29. 1999.
20. TAYLOR, M.D.; PERCIVAL, H.J. *Cadmium in soil solutions in a transect of soils away from a fertilizer bin*. *Environmental Pollution*. 113: 35-40. 2001.
21. VIEIRA, H. 1995. *Aspectos sedimentológicos da Lagoa Mirim*. Porto Alegre. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Geociências. 383 p.
22. WEDEPOHL, K.H., *The composition of the continental crust*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59: 1217-1232. 1995.
23. WENCHUAN, Q., DICKMAN, M.; SUMIN, W. *Multivariate analysis of heavy metal and nutrient concentrations in sediments of Taihu Lake, China*. *Hydrobiologia*. 450:83-89. 2001.
24. ZHANG, C.; WANG, L.; LI, G.; DONG, S.; YANG, J.; WANG, X. *Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from the intertidal flats of Boihai Bay, China*. *Applied Geochemistry*. 17: 59-68. 2002.

AGRADECIMENTOS

Esse estudo foi financiado pelo Programa Pró Mar de Dentro do Governo do Estado do Rio Grande do Sul. Os autores agradecem a equipe da Lancha Oceanográfica Larus pelo auxílio no trabalho de campo e aos técnicos Lúcia Helena Bohmer, José Vanderlen Miranda e Edi Morales Pinheiro pelo constante auxílio nas atividades de pesquisa no Laboratório de Hidroquímica da FURG.