

# **RELATÓRIO TÉCNICO: CONCENTRAÇÕES DE METAIS E DO METALÓIDE As EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ (CEP)**

**Italo Martins Paladino<sup>1</sup>, Renata Hanae Nagai<sup>2\*</sup>, Cesar de Castro Martins<sup>2</sup>, Rubens Cesar Lopes Figueira<sup>3</sup>, Michel Michaelovitch de Mahiques<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SISTEMAS COSTEIROS E OCEÂNICOS, CENTRO DE ESTUDOS DO MAR, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

<sup>2</sup> CENTRO DE ESTUDOS DO MAR, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - \*[renatanagai@ufpr.br](mailto:renatanagai@ufpr.br)

<sup>3</sup> INSTITUTO OCEANOGRÁFICO, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

## **SUMÁRIO EXECUTIVO**

Os **elementos metálicos e metalóides** estão naturalmente presentes na composição das rochas continentais e podem ser liberados no meio ambiente por meio de diferentes atividades antrópicas (industriais, urbanas, portuárias e turismo).

A **qualidade dos sedimentos** em água salobra de regiões suscetíveis à **atividades de dragagem**, como o Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) pode ser avaliada com relação às concentrações de metais e As, em dois níveis: Nível 1 - limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; e Nível 2 - limiar do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota, segundo a **Resolução CONAMA N° 454/2012**, “*estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional*”.

Em 2018, o projeto *Panorama Histórico e Perspectivas Futuras Frente à Ocorrência de Estressores Químicos no Complexo Estuarino de Paranaguá* - EQCEP (Chamada MCTIC/CNPq - N°21/2017 - Baías do Brasil) coletou **135** amostras de **sedimentos superficiais** (0-3 cm) ao longo do eixo Leste-Oeste do CEP. Os resultados e principais conclusões em relação à concentração (mg/kg) de metais (**Cr, Cu, Ni, Pb e Zn**) e do metalóide **As** encontrados são aqui reportados.

As razões metal/metal demonstram que a **Bacia de drenagem de Antonina** é a principal fonte de sedimentos para as Baías de Antonina e Paranaguá.

As concentrações de **metais** encontradas nos sedimentos do eixo Leste-Oeste do CEP estão abaixo do Nível 1 da Resolução CONAMA N° 454/2012, sugerindo que sua origem deve estar associada a fontes naturais e que os sedimentos depositados no eixo Leste-Oeste do CEP **ainda não estão contaminados**.

O metalóide **As** apresentou concentrações acima do Nível 1 da Resolução CONAMA N° 454/2012. A origem do **As** presente nos sedimentos do CEP está relacionada à presença de rochas fosfatadas e/ou à liberação desse elemento pelas atividades portuárias, agricultura e indústrias de fertilizantes atuantes na região.

As maiores concentrações de **metais** (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e **As** são observadas em locais com deposição de sedimentos mais finos, maiores porcentagem de lama (silte + argila). Portanto, a associação de dados de tamanho de grão e concentrações de metais é essencial para mapear com eficiência os diferentes setores do complexo estuarino e para a avaliação da qualidade ambiental.

As áreas com maior deposição de **sedimentos lamosos**, como aquelas localizadas nas proximidades do Porto de Paranaguá - na **Zona de Máxima Turbidez** do sistema estuarino, estão mais sujeitas à deposição de materiais antrópicos. E devem ser priorizadas em trabalhos que visem o monitoramento da qualidade ambiental da região.

## INTRODUÇÃO

Os elementos metálicos e metalóides estão naturalmente presentes na composição das rochas continentais e podem ser disponibilizados para o meio ambiente por meio do intemperismo (processos de quebra física, química ou biológica de rochas) e erosão dessas, além disso estes elementos também podem ser liberados no meio ambiente por diferentes ações antrópicas como, por exemplo, atividades industriais, efluentes domésticos, atividades portuárias e de turismo. Ainda que esses elementos estejam naturalmente presentes no ambiente, em excesso podem causar efeitos adversos na biota e à saúde humana como, por exemplo, efeitos neurológicos, cardiovasculares, imunes e musculares (Goyer et al., 2004).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio de sua Resolução CONAMA Nº 454/2012, que “*estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional*”, fornece dois níveis de concentrações (mg/kg) de metais (**Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn**) e o metalóide (**As**) que devem ser aplicados na avaliação da qualidade dos sedimentos de água salobra em regiões sujeitas à dragagem:

*“Nível 1 - limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota;*

*Nível 2 - limiar do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.”*

(Brasil, 2012)

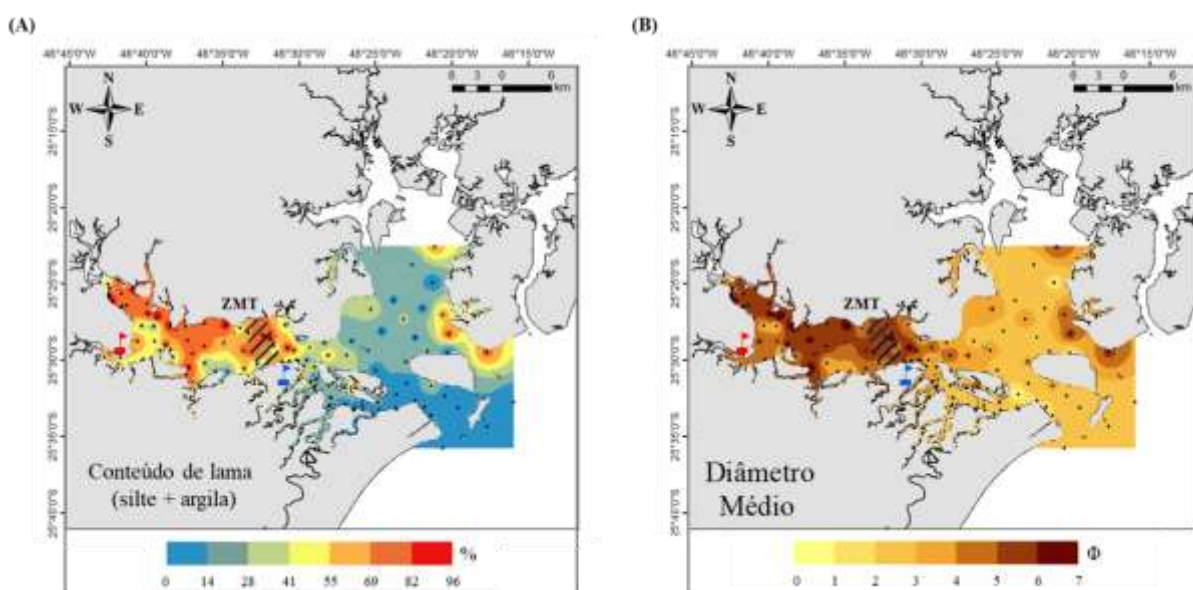
O projeto de pesquisa “*Panorama Histórico e Perspectivas Futuras Frente à Ocorrência de Estressores Químicos no Complexo Estuarino de Paranaguá - EQCEP*” (Chamada MCTIC/CNPq - Nº21/2017 - Baías do Brasil processo nº 441265/2017-0) visa compreender e quantificar os principais estressores químicos presentes nos sedimentos superficiais e pretéritos do CEP, a fim de avaliar a ocorrência atual e histórica desses, subsidiando medidas para o entendimento e manutenção da saúde deste importante ecossistema. Esse relatório técnico tem como objetivo apresentar resultados do tamanho dos grãos e de concentrações de metais (**Cr, Cu, Ni, Pb e Zn**) e do metalóide (**As**) nos sedimentos superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), visando fornecer suporte técnico-científico para o manejo e monitoramento ambiental do CEP.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Em 2018, foram coletadas 135 amostras de sedimentos superficiais (0-3 cm), com o auxílio de um pegador van-veen, distribuídas ao longo do eixo Leste-Oeste do CEP (Figura 1). Para fins de avaliação do grau de contaminação do CEP, as amostras foram processadas seguindo as recomendações constantes do Anexo, Resolução CONAMA 454/2012, a saber o método de digestão ácida parcial para sedimentos 3050B (USEPA, 1996) e as concentrações dos metais e do As foram quantificadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A descrição detalhada dos métodos aplicados pode ser encontrada em Angeli et al. (2020b). Enquanto que para fins de mapeamento geoquímico, as amostras foram analisadas com auxílio de um espectrômetro por fluorescência de raios X (XRF) portátil, como descrito em Angeli et al. (2020a).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

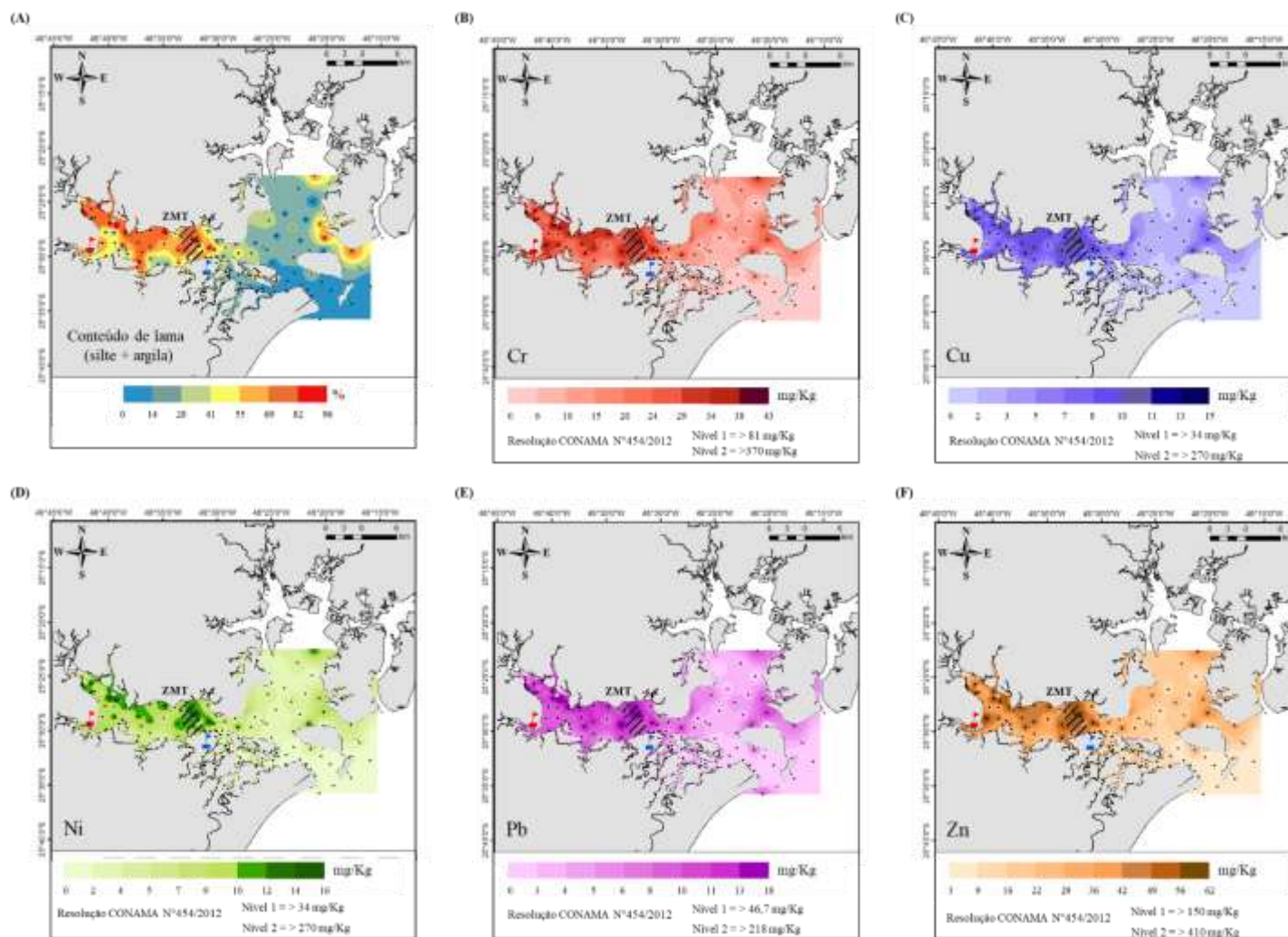
Os resultados aqui reportados já foram submetidos a um sistema de avaliação por pares e encontram-se publicados em Angeli et al. (2020a) e Angeli et al. (2020b). De maneira geral, a distribuição espacial do tamanho dos grãos apresenta tendência de aumento do interior do estuário em direção a sua desembocadura, com a predominância de sedimentos finos (siltes e argila) na Baía de Antonina e na região de localização da zona de máxima turbidez, a montante da cidade de Paranaguá (Figura 1).



**Figura 1** – Mapas de distribuição do (A) conteúdo de lama (silte + argila) e (B) diâmetro médio dos grãos dos sedimentos superficiais do CEP. A área hachurada (▨) representa a localização da Zona

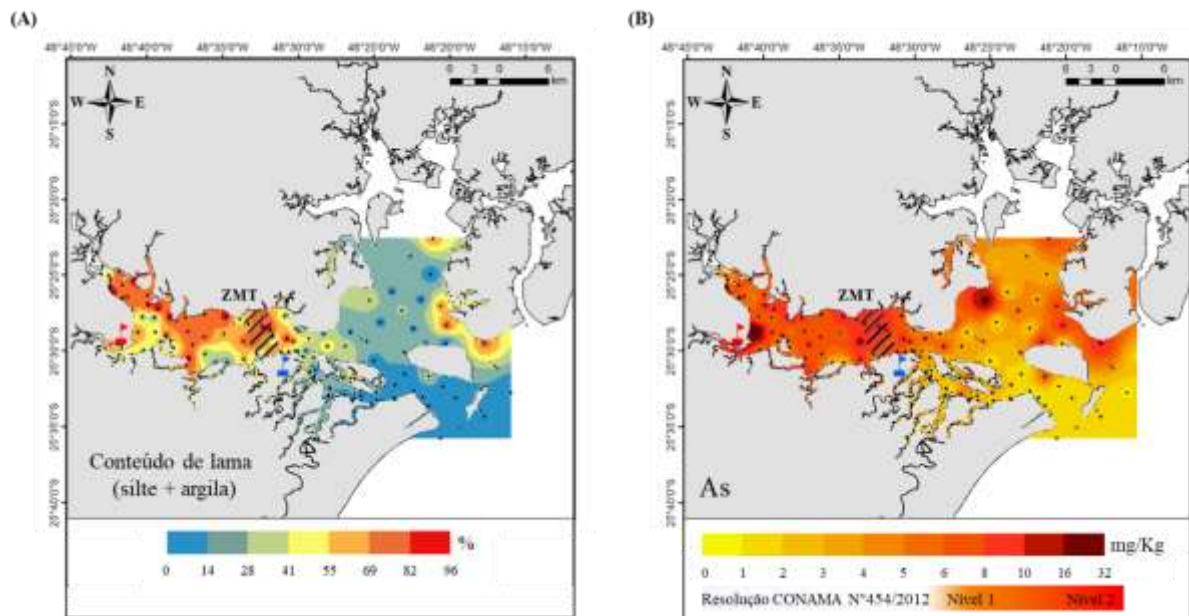
de Máxima Turbidez (ZMT) e as bandeiras azul e vermelha, os Portos de Paranaguá e Antonina, respectivamente.

As razões metal/metal (Fe/Ca, K/Ca, Fe/K e K/Rb) sugerem ainda que estes sedimentos lamosos, depositados no fundo do CEP, tem como principal origem a bacia de drenagem de Antonina e, secundariamente, de Paranaguá. As concentrações de elementos nos sedimentos superficiais do CEP podem ser consideradas mais baixas do que aquelas encontradas em outros ambientes antropizados, indicando que não há contaminação significativa para a maioria dos elementos estudados (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) (Figura 2). Em contrapartida, o metalóide As apresentou concentrações acima do Nível 1 estabelecido pela Resolução CONAMA N° 454/2012 (Figura 3). Essas podem estar relacionados tanto às características geoquímicas da bacia de drenagem e à ocorrência de rochas fosfáticas (que contêm As em sua composição) quanto ao aporte de atividades agrícolas ou de indústrias de fertilizantes que trabalham com a mineração de fosfato na região (Angeli et al., 2020b). Ainda, recentemente foi reportado a presença concentrações de As, Cr, Pb e Zn acima do recomendado para consumo humano em três espécies de peixes (*Stellifer rastrifer* - Maria-luísa, *Paralichthys brasiliensis* - Congoá, and *Isopisthus parvipinnis* - Pescada-Tortinha) que habitam o CEP e são consumidas por organismos considerados como predadores de topo e pelas comunidades tradicionais locais (ver Tabela 1 em Trevizani et al., 2019).



**Figura 2** – Mapas de distribuição do (A) conteúdo de lama (silte + argila) e concentração (mg/kg) de (B) Cr, (C) Cu, (D) Ni, (E) Pb e (F) Zn nos sedimentos superficiais do CEP. A área hachurada (///) representa a localização da Zona de Máxima Turbidez (ZMT) e as bandeiras azul e vermelha, os Portos de Paranaguá e Antonina, respectivamente.

A concentração de metais e do As nos sedimentos superficiais do CEP, apresentam correlação positiva e significativa com o tamanho dos grãos, particularmente com a porcentagem de lama (silte + argila) (ver Tabela 1 em Angeli et al., 2020b). Nesse sentido, destaca-se a importância da associação de dados de tamanho de grão e concentrações de metais em trabalhos de mapeamento dos diferentes setores e para a avaliação da qualidade ambiental do complexo estuarino.



**Figura 3** – Mapas de distribuição do (A) conteúdo de lama (silte + argila) e (B) concentração (mg/kg) de As nos sedimentos superficiais do CEP. A área hachurada (▨) representa a localização da Zona de Máxima Turbidez (ZMT) e as bandeiras azul e vermelha, os Portos de Paranaguá e Antonina, respectivamente.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os elementos metálicos e metalóides estão naturalmente presentes na composição das rochas continentais e podem ser liberados no meio ambiente por meio de diferentes atividades antrópicas (industriais, urbanas, portuárias e turismo). Neste relatório apresentamos os principais resultados e conclusões em relação à concentração (mg/kg) de metais (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e do metalóide As em sedimentos superficiais do CEP. Nossos resultados apontam que a principal fonte de sedimentos para as Baías de Antonina e Paranaguá é a Bacia de drenagem de Antonina. No eixo Leste-Oeste do CEP as concentrações de metais (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) encontradas nos sedimentos estão abaixo do Nível 1 da Resolução CONAMA N° 454/2012, sugerindo que sua origem deve estar associada principalmente a fontes naturais. Enquanto, o As apresentou concentrações acima do Nível

1 da referida resolução, potencialmente relacionadas à presença de rochas fosfatadas e/ou à liberação desse elemento pelas atividades portuárias, agricultura e indústrias de fertilizantes atuantes na região.

Cabe destacar que, apesar da falta de evidências de contaminação por metais, é possível identificar áreas do CEP mais sujeitas à deposição de materiais antrópicos, como as áreas localizadas em frente ao Porto de Paranaguá, na Zona de Máxima Turbidez do sistema estuarino. O monitoramento sistemático de metais e metalóides deve, nesse sentido, priorizar áreas do CEP onde há predominância de sedimentos lamosos e seus resultados devem ser avaliados em conjunto com dados granulométricos.

## REFERÊNCIAS

ANGELI, J.L.F.; TREVIZANI, H.T.; NAGAI, R.H.; MARTINS, C.C.; FIGUEIRA, R.C.L.; MAHIQUES, M.M. **Geochemical mapping in a subtropical estuarine system influenced by large grain-shipping terminals: Insights using Metal/Metal ratios and multivariate analysis**. Environmental Earth Sciences, v. 79, n. 19, p. 1-15, 2020a.

ANGELI, J.L.F.; KIM, B.S.M.; PALADINO, I. M.; NAGAI, R.H.; MARTINS, C.C.; MAHIQUES, M.M.; FIGUEIRA, R.C.L. **Statistical assessment of background levels for metal contamination from a subtropical estuarine system in the SW Atlantic (Paranaguá Estuarine System, Brazil)**. Journal of Sedimentary Environments, p. 1-14, 2020b.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 454, de de 01 de novembro de 2012. **Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional**. 2012.

GOYER, Robert. **Issue paper on the human health effects of metals**. US Environmental Protection Agency, 2004.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Method 3050B Acid digestion of sediments, sludges and soils**. Revision 2, 1996.

TREVIZANI, T. H.; DOMIT, C.; VEDOLIN, M.C.; ANGELI, J.L.F.; FIGUEIRA, R.C.L.. **Assessment of metal contamination in fish from estuaries of southern and southeastern Brazil**. Environmental monitoring and assessment, v. 191, n. 5, p. 308, 2019.