

Aula 7

QUÍMICA DE SEDIMENTOS

META

- Apresentar o ambiente aquático;
- Apresentar os sedimentos, sua formação e importância;
- Apresentar as fontes de contaminação nos sedimentos;
- Apresentar a amostragem de sedimentos;
- Apresentar técnicas de avaliação da toxicidade de sedimentos;
- Apresentar as atividades de remediação;
- Apresentar a legislação brasileira para sedimentos.

OBJETIVOS

- Ao final desta aula, o aluno deverá:
 - Entender o ambiente aquático e seus compartimentos;
 - Definir sedimentos;
 - Classificar os sedimentos quanto a sua formação e fontes de contaminação;
 - Entender o planejamento para uma coleta de sedimentos;
 - Conhecer as técnicas de avaliação da toxicidade de sedimentos;
- Compreender a importância da legislação que regula a disposição de sedimentos dragados.

PRÉ-REQUISITOS

- Oitenta créditos cursados.

Carlos Alexandre Borges Garcia
Elisangela De Andrade Passos

INTRODUÇÃO

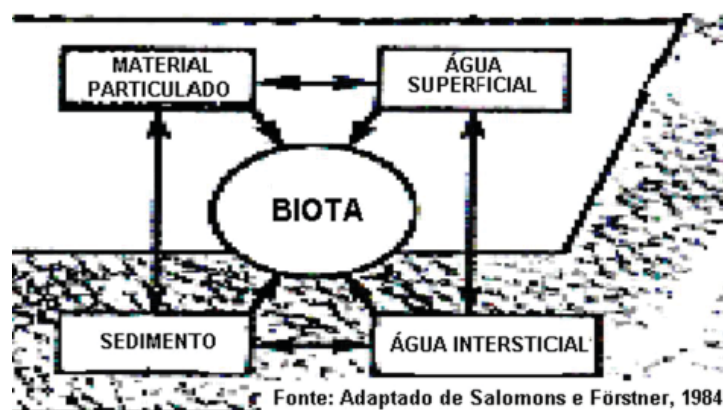
Na aula anterior foi definido o solo e apresentada a sua composição, classificação e função. Ainda foi apresentada a amostragem de solo, a técnica de extração para avaliar a toxicidade desse ambiente e ainda demonstrar a importância da legislação que orienta a cerca da qualidade dos solos.

Nesta aula serão apresentados os compartimentos que formam o ambiente aquático. A definição, formação e importância dos sedimentos serão abordadas durante a aula. Ainda será apresentada a amostragem de sedimentos, algumas técnicas de como avaliar a toxicidade desse compartimento e ainda demonstrar a importância da legislação que orienta a cerca da disposição de sedimento a ser dragado.

Ao final desta aula, você deverá compreender a importância dos sedimentos como compartimento aquático, que retém maior parte dos contaminantes. Por fim, será capaz de entender a importância de existir uma legislação baseada em valores orientadores oriundos de estudos feitos no Brasil e se possível em cada Estado brasileiro.

O AMBIENTE AQUÁTICO

No ambiente aquático, quatro compartimentos abióticos podem ser distinguidos: o material em suspensão, os sedimentos, as águas superficiais e as águas intersticiais (Figura 1). Esses compartimentos possuem uma forte interação entre si. Entre o material em suspensão e os contaminantes em solução, ocorrem os processos de adsorção/desorção e co-precipitação. O material em suspensão e os sedimentos estão interligados por meio da sedimentação e dos processos de erosão. Entre os sedimentos e os poluentes da água intersticial ocorrem os processos de adsorção/desorção e de precipitação/dissolução. A elevada concentração desses elementos na água intersticial pode influenciar os seus níveis nas águas superficiais através de processos como a difusão, consolidação e bioturvação. Nesta aula, será enfatizado e discutido o compartimento sedimento.



Fonte: Adaptado de Salomons e Förstner, 1984.

Compartimentos abióticos e suas interações. Fonte: Passos (2005)

SEDIMENTOS

Os sedimentos são formados por camadas de partículas minerais e orgânicas com granulometria muito fina que cobrem o fundo dos rios, lagos, reservatórios, estuários e oceanos. Constituem amontoados de partículas heterogêneas, compreendendo diferentes materiais orgânicos tais como colóides, detritos, bactérias e algas e inorgânicos como óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfetos e fosfatos. Nos sedimentos, a proporção dos minerais para matéria orgânica varia substancialmente em função do local.

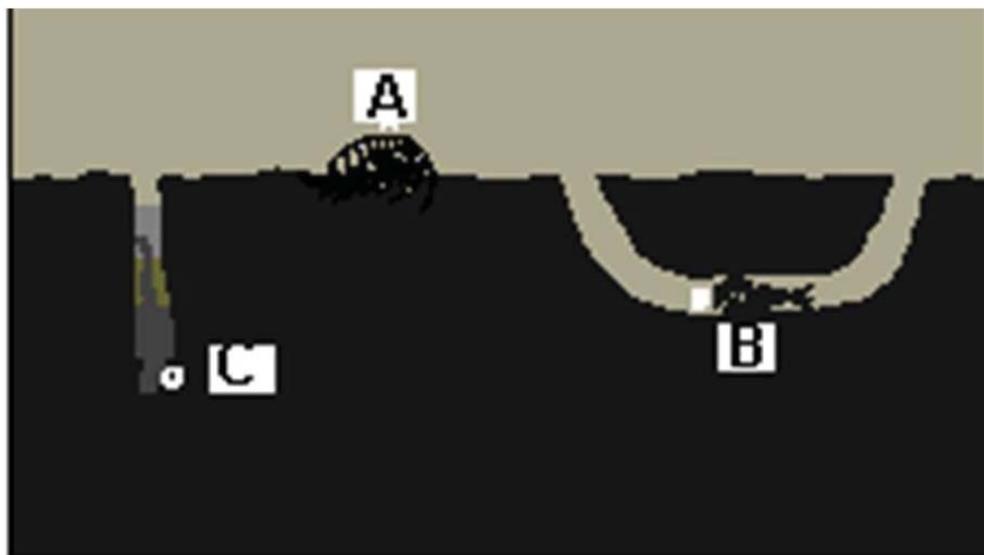
FORMAÇÃO E IMPORTÂNCIA

Este compartimento pode ser classificado em dois grupos distintos: sedimentos finos com partículas menores que $50\mu\text{m}$ (argilas e siltes) e sedimentos grosseiros com grãos excedendo $50\mu\text{m}$ (areias e cascalhos). Eles funcionam como um compartimento importante dos ecossistemas aquáticos e servem como *habitat* de muitas espécies de organismos. Os sedimentos acumulam poluentes tais como, organismos patogênicos, nutrientes, metais e compostos orgânicos. Esses são adsorvidos sobre as superfícies de materiais particulados, especialmente os orgânicos que se encontram em suspensão na água e, finalmente, decantam-se no fundo do corpo d'água. Quando a concentração dos contaminantes alcança um valor que causa efeitos adversos à biota, ou ainda, põe em risco a saúde humana, o sedimento é considerado contaminado.

Dependendo do grau de impacto que o ambiente aquático esteja sofrendo, mudanças nas condições redox, pH, presença de quelantes orgânicos e até mesmo no regime de ressuspensão do sedimento podem propiciar uma diferente disposição das espécies para o sistema (água e biota). Esta propriedade, de acúmulo e redistribuição, qualificam os sedimentos como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois eles registram, em caráter mais permanente, os efeitos da poluição de determinada área. Sabe-se que os despejos lançados nos corpos d'água causam problemas para a biota nativa devido à exposição pela ingestão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), organoclorados e metais pesados que estão presentes nos sedimentos. A ingestão de sedimento contaminado, possivelmente; é uma rota de exposição aos poluentes pelos organismos que vivem nos sedimentos, denominados de organismos bentônicos.

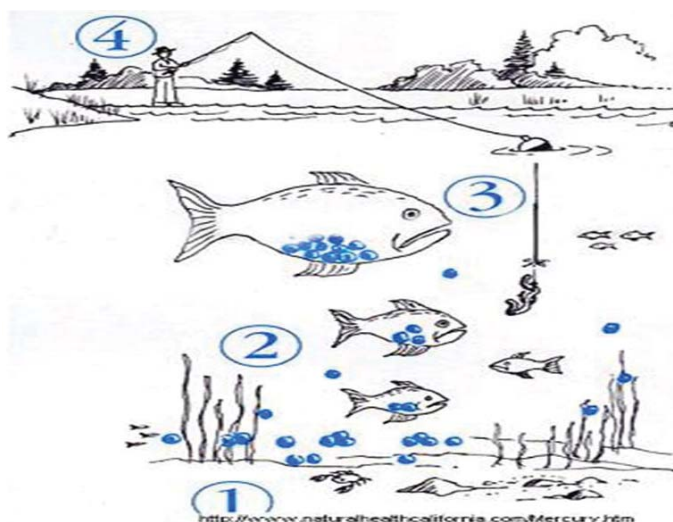
Existem três exemplos típicos de organismos bentônicos (Figura a seguir): o primeiro (tipo A) referem-se àqueles organismos que vivem sobre os sedimentos de topo, ou seja, na interface água-sedimento. Este animal tem como forma predominante de exposição a contaminante a água subjacente (água que se encontra na interface com o sedimento). O segundo (tipo B), são os organismos que tem moradia em forma de um tubo em "U", que é

exposto à água subjacente que irriga e oxigena seu tubo constantemente. O terceiro (tipo C) referem-se aos organismos que toleram níveis baixos de oxigênio (O_2) e níveis elevados de sulfeto. Estes animais vivem nos microporos do sedimento, ou seja, na água intersticial. São organismos que tem como principal forma de exposição à ingestão direta de sedimentos contaminados.



Exemplos das rotas de exposições para organismos bentônicos. Os organismos tipo A vivem sobre o sedimento, B tem moradia em forma de um tubo em “U” e C mora nos microporos dos sedimentos. Fonte: Passos (2005).

Sendo assim, os sedimentos servem como área de habitação, reprodução e alimentação para os organismos aquáticos. Além disso, podem servir como reservatórios e fonte de vários contaminantes (orgânicos e inorgânicos) para a coluna d’água e organismos aquáticos. Segundo a Figura 3, esses contaminantes podem atingir toda a cadeia alimentar.



Rota de contaminação dos contaminantes nos sedimentos.

Fonte: http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0708/g1_mercurio/metilme.html

Acessado em 09/01/2012

FONTES DE CONTAMINAÇÃO NOS SEDIMENTOS

As espécies químicas contaminantes podem ser classificadas em dois grupos distintos, de acordo com as fontes de contaminação: litogênicos e antropogênicos. O primeiro é formado pelas espécies presentes nos solos e rochas da região, ou seja, origem natural. O segundo é constituído pelas espécies introduzidas pela ação do homem no meio, e são os responsáveis pelas alterações causadas à biota, ou seja, origem antropogênica. São exemplos de fonte naturais os processos físicos e químicos como intemperismo, atividade vulcânica, carreamento de solo e de rochas, etc.; e de fonte antropogênicas os descartes de efluentes urbanos, industriais, agropecuária, praguicidas, queima de combustíveis, etc.

AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS

A amostragem de sedimento não diferente de outros materiais é uma etapa muito importante do processo analítico. Esta pode influenciar significativamente em todo processo analítico, já que uma coleta errada pode influenciar a confiabilidade e o resultado da análise. Antes de qualquer coleta de material é preciso fazer um planejamento, ou seja, um plano de amostragem. Para lembrar veja a Aula 02, que trás detalhadamente um plano de amostragem com todas as suas etapas.

Na coleta de sedimentos é preciso fazer a seleção do local a ser amostrado e para isso é preciso procurar por fonte de poluentes passadas e presentes; áreas não dragadas, e sedimentos oleosos, mal-cheirosos e descolorados. Para uma coleta ideal é preciso coletar e analisar tantas amostras quanto o tempo e dinheiro permitirem; incluir amostras coletadas por testemunho para que se possa ter uma visão tridimensional do nível de contaminantes, e ser consistente no método de coleta utilizado, para que as amostras sejam tão comparáveis quanto possível.

Segundo a Agência de proteção ambiental (EPA) do inglês “Environmental Protection Agency”, existem várias formas de coleta. São elas: simples aleatória, sistemática, estratificada e de multi-estágio, como pode ser visto na Figura ao lado.

A coleta de sedimentos é feita com equipa-

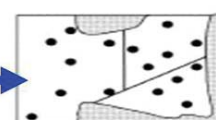
Simple aleatório: as amostras são coletadas aleatoriamente.



Sistemática: as amostras são coletadas em intervalos regulares.



Estratificada: as amostras são coletadas em grupos com localização aleatória.



Multi-estágio: as amostras são coletadas em sub-amostras.



Tipos de coletas de sedimentos.

mentos chamados de amostradores. O amostrador mais adequado para a coleta de sedimentos dependerá do tipo de amostra que se pretende coletar. Quando a coleta é de amostra superficial são usados amostradores tipo draga (Figura 5) e quando se pretende coletar amostras com a profundidade, também chamados de testemunhos, são utilizados amostradores tipo core (Figura 6).

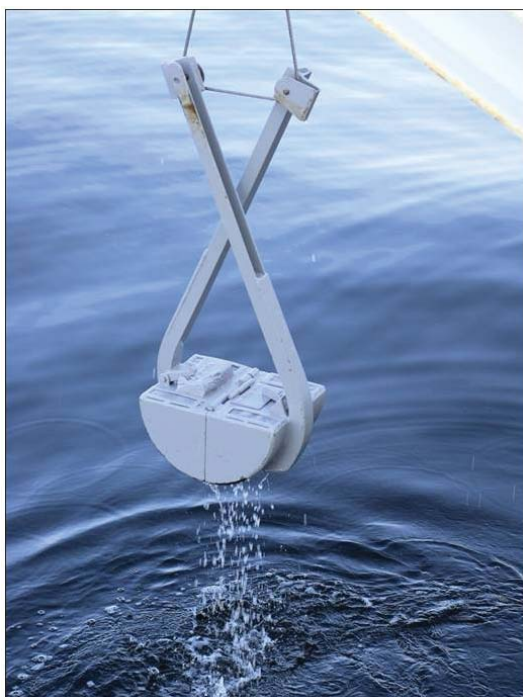


Figura 5. Coletor tipo draga. Fonte: EPA (2001).



Figura 6. Coletor tipo core. Fonte: EPA (2001).

Os coletores superficiais coletam sedimentos mais recentes. A amostra consiste em uma camada de mistura mais móvel e de uma zona biologicamente ativa e representam sedimentos mais fluidos e de contaminação menos variável. Enquanto os coletores de profundidade coletam os sedimentos recentes e mais antigos. A amostra coletada representa as camadas estratificadas e menos móveis de uma zona menos biologicamente ativa. O sedimento consiste e material mais seco e compacto e de contaminação mais variável.

Após a coleta, o material deve ser armazenado em frasco adequado. O tempo e a condição de armazenamento irão depender do parâmetro a ser analisado, como pode ser visto na Figura a baixo.

Recomendações das condições do frasco de amostragem, tempo de espera e tipos de contaminantes para sedimentos. P = plástico, G = vidro, PTFE = politetrafluoretileno, R = refrigeração, F = congelamento.

Contaminante	Frasco	Tempo de espera	Condição de estocagem
Amônia	P, G	28 dias	R; F
Sulfato	P, G	28 dias	R; F
Sulfeto	P, G	28 dias	R or NaOH, pH>9
Óleos e graxas	P, G	28 dias	HCl pH<2
Mercúrio	P, G	6 semanas	H ₂ SO ₄ pH<2; R
Metais (exceto Cr e Hg)	P, G	6 meses	HNO ₃ pH<2; R
Orgânicos extraíveis	G, PTFE septo	7 dias (até a extração) 30 dias (após extração)	R; F
Aromáticos	G, PTFE septo	14 dias	R; F
Pesticidas	G, PTFE septo	7 dias (até a extração) 30 dias (após extração)	R; F
Teste de toxicidade	G, PTFE	2 semanas	R; escuro
Teste de bioacumulação	G, PTFE	2 semanas	R; escuro

AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE UM POLUENTE OU GRUPO DE POLUENTES NOS SEDIMENTOS

Existem vários métodos que podem ser empregados para a avaliação da toxicidade de poluentes ou grupos de poluentes nos sedimentos. Um dos métodos utilizados para a medida de poluentes é a determinação da concentração desses na água intersticial (a água presente nos poros microscópicos do material que forma o sedimento). Existe uma boa relação entre a toxicidade e a concentrações de poluentes neste compartimento aquático. Outro método vem sendo bastante empregado pela literatura especializada é a determinação da concentração do sulfeto solúvel em ácido e os metais que são extraídos logo após a retirada do sulfeto. A atividade do poluente no sistema sedimento-água intersticial é fortemente influenciada pela concentração do sulfeto e de metais que são extraídos do sedimento usando ácido clorídrico a frio. As frações de sulfeto e de metais são convencionalmente denominadas de Sulfeto Volatilizado em meio Ácido (SVA) do inglês “Acid Volatile Sulfide (AVS)” e Metais Simultaneamente Extraídos (MSE) do inglês “Simultaneously extracted metal (SEM)”.

Outra ferramenta utilizada para a avaliação da toxicidade de sedimentos por poluentes é o Guia de Qualidade de Sedimentos (GQS) do inglês “Sediment Quality Guidelines (SQG)”, que foi estabelecido para sedimentos dos Estados Unidos para auxiliar na interpretação de dados químicos associados a testes de toxicidades em organismos aquáticos (testes ecotoxicológicos). Esses guias consistem em valores limites que indicam a presença de contaminação quando são excedidos.

ATIVIDADE DE REMEDIAÇÃO: DRAGAGEM

Segundo a EPA, aproximadamente 10 % dos sedimentos de lagos, rios e baías dos Estados Unidos estão contaminados com substâncias tóxicas (como metais pesados e compostos orgânicos). Os Estados Unidos, e muitos outros países industrializados, vêm tentando descontaminar ou remover os sedimentos contaminados a fim de restaurar a qualidade dos seus ecossistemas. Um exemplo de atividade de restauração (remediação) é a cobertura da área contaminada naturalmente ou artificialmente com sedimentos limpos. Outro exemplo é a remoção do sedimento por dragagem, que é uma atividade bastante cara e só deve ser usada quando o sedimento for realmente identificado como contaminado. O sedimento dragado deve ser cuidadosamente tratado por incineração ou solidificação, fazendo uso de materiais impermeáveis (Figura a seguir).



Exemplos de Dragagem. Fonte: EPA (2001).

ASPECTOS LEGAIS: LEGILAÇÃO PARA SEDIMENTOS

A legislação brasileira que se refere a sedimentos é a Resolução CONAMA No 344, de 25 de março de 2004. Esta resolução estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências.

Segunda a resolução, o material a ser dragado deve ser disposto em terra de acordo com a sua classificação, quando comparado aos valores orientadores estabelecidos para solos pela norma da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-CETESB, “Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo”, publicado no Diário Oficial da União; Empresarial; São Paulo, 111 (203), sexta-feira, 26 de outubro de 2001, até que sejam estabelecidos os valores orientadores nacionais pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

A resolução consiste em estabelecer dois limites de concentração de contaminantes para água doce e água salina-salobra. Além de valores orientadores para carbono orgânico, nitrogênio e fósforo total. Os valores orientadores para os contaminantes orgânicos e inorgânicos são os mesmos

estabelecidos para os Estados Unidos. Infelizmente no Brasil não temos valores que foram determinados para sedimentos do nosso país. Existe uma carência e estabelecimento desses valores e por isso são aplicados valores de outras regiões que possuem clima e espécies nativas totalmente diferentes da nossa aqui no Brasil.

Em Sergipe, existe um projeto em execução que vem sendo desenvolvido sob coordenação da professora Elisângela de Andrade Passos, para estabelecer valores basais, ou seja, os níveis naturais de metais traço em sedimentos do Estado. Esse projeto está em fase inicial e terá uma grande importância no contexto ambiental do estado de Sergipe, já que servirá de base na avaliação da contaminação de metais traço em sedimentos coletados em todo território Sergipano.

LEIA MAIS

A Resolução CONAMA No 344, de 25 de março de 2004, é sugestão de leitura para melhorar a compreensão do tema aspectos legais para sedimentos. Esta está disponível na plataforma. Em seguida, faça um resumo sucinto das principais idéias do texto.

CONCLUSÃO

Nessa sessão foram apresentados os compartimentos que formam o ambiente aquático. Em seguida foi abordada a definição de sedimentos e demonstrado sua importância e formação. O planejamento adequado para uma amostragem correta foi apresentada e as ferramentas empregadas na literatura especializada para a avaliação da toxicidade de poluentes em sedimentos

A legislação pertinente foi apresentada através da Resolução CONAMA No 344. Esta resolução estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação de sedimentos a ser dragado.



RESUMO

O ambiente aquático consiste em quatro compartimentos abióticos: o material em suspensão, os sedimentos, as águas superficiais e as águas intersticiais. Existe uma forte relação entre todos esses compartimentos. Os sedimentos são formados por camadas de partículas minerais e orgânicas que cobrem o fundo de corpos d'água. Este compartimento pode ter tamanhos variados (finas: argilas e siltes; grossas: areias e cascalhos). Servem como

habitat de muitas espécies de organismos e acumulam poluentes. Mudanças nas condições ambientais podem disponibilizar esses contaminantes para água e biota. Esses contaminantes podem atingir toda a cadeia alimentar. As fontes de contaminação podem ter duas origens: natural ou antropogênica (oriundas de atividades humanas). A coleta de sedimentos é feita com um bom planejamento. Esta pode ser para sedimentos superficiais e profundos. A avaliação da toxicidade de um poluente ou grupo de poluentes nos sedimentos pode ser feita por várias técnicas, tais como, a determinação da concentração desses na água intersticial, determinação dos SVA e MSE, comparação com os valores orientadores dos SQG. A cobertura da área contaminada e a dragagem são as mais empregadas técnicas de remediação de sedimentos contaminados encontradas na literatura. A Resolução CONAMA No 344 estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas brasileiras. Esta apresenta dois limites de concentração de contaminantes para água doce e água salina-salobra.



A RESOLUÇÃO CONANA 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. Comente acerca dessa resolução.

COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

A RESOLUÇÃO CONANA No 344 estabelece dois valores limites de concentração de contaminantes para água doce e água salina-salobra. Estes valores adotados pela legislação brasileira na disposição do sedimento dragado são os mesmos estabelecidos como valores orientadores para qualificar sedimentos dos Estados Unidos, os chamados guias de qualidade de sedimentos (GQS). Foram baseados em estudos feitos em espécies nativas dos Estados Unidos, bem diferentes das nossas brasileiras que são de clima tropical. O emprego desses valores leva a comparações e conclusões duvidosas, já que as espécies são diferentes. Esse fato demonstra a carência em estudos a cerca da qualidade de sedimentos brasileiros.



AUTO-AVALIAÇÃO

- Entendo o ambiente aquático e seus compartimentos?
- Consigo definir sedimentos?
- Sou capaz de classificar os sedimentos quanto a sua formação e fontes de contaminação?
- Entendo o planejamento para uma coleta de sedimentos?
- Consigo conhecer as técnicas de avaliação da toxicidade de sedimentos?
- Sinto-me capaz de compreender a importância da legislação que regula a disposição de sedimentos dragados?



PRÓXIMA AULA

Na próxima aula iremos abordar acerca de Resíduos Perigosos.

REFERÊNCIAS

- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre, Bookman, 2002.
- ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. **Introdução à Química Ambiental**. 1ª ed. Porto Alegre, Bookman, 2004.
- MANAHAN, S.E., *Fundamentals of Environmental Chemistry*, 2ª ed. Florida: Lewis Publishers, 2001.
- PASSOS, E.A. **Distribuição de sulfeto volatilizado em meio ácido e metais pesados em sedimentos do Estuário do rio Sergipe**. Dissertação de Mestrado, 2005.
- EPA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses: Technical Manual*, 2001.
- Resolução CONAMA No 344/2004.