

Caraterização dos Sedimentos em profundidade para o projeto de melhoria das acessibilidades ao Porto de Setúbal



Relatório Técnico
Agosto de 2015

Equipa: Mário Mil-Homens, Miguel Caetano, Cristina Micaelo, Isabelina Santos, Joana Raimundo, Pedro Brito, Rute Granja, Rui Silva

Introdução

No âmbito do programa de “Estudo de Caracterização de Sedimentos em Profundidade para o Projeto de Melhoria das Acessibilidades ao Porto de Setúbal”, o Instituto Português do Mar e da Atmosfera, I.P. (IPMA), por solicitação da Administração dos Portos de Setúbal e Sesimbra, S.A. (APSS) procedeu à caracterização química dos sedimentos em profundidade. A caracterização das colunas sedimentares envolveu a determinação dos elementos em traço (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni e Zn) e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), compostos bifenilos policlorados (PCB), e hexaclorobenzeno (HCB).

Amostragem

Tendo por base os resultados da avaliação de qualidade das amostras superficiais, procedeu-se à colheita de 5 cores de sedimentos (fig. 1, Tabela 1):

- 1) quatro cores colhidos no “Canal Norte” (contemplando a área estuarina) coincidentes com as localizações das estações 2 e 6 (estações classificadas como classe 3) e das estações 18 e 36 (estações classificadas como classe 2).
- 2) um core colhido no “Canal Barra” (área marinha) na localização da estação 82 (estação classificada como classe 2).

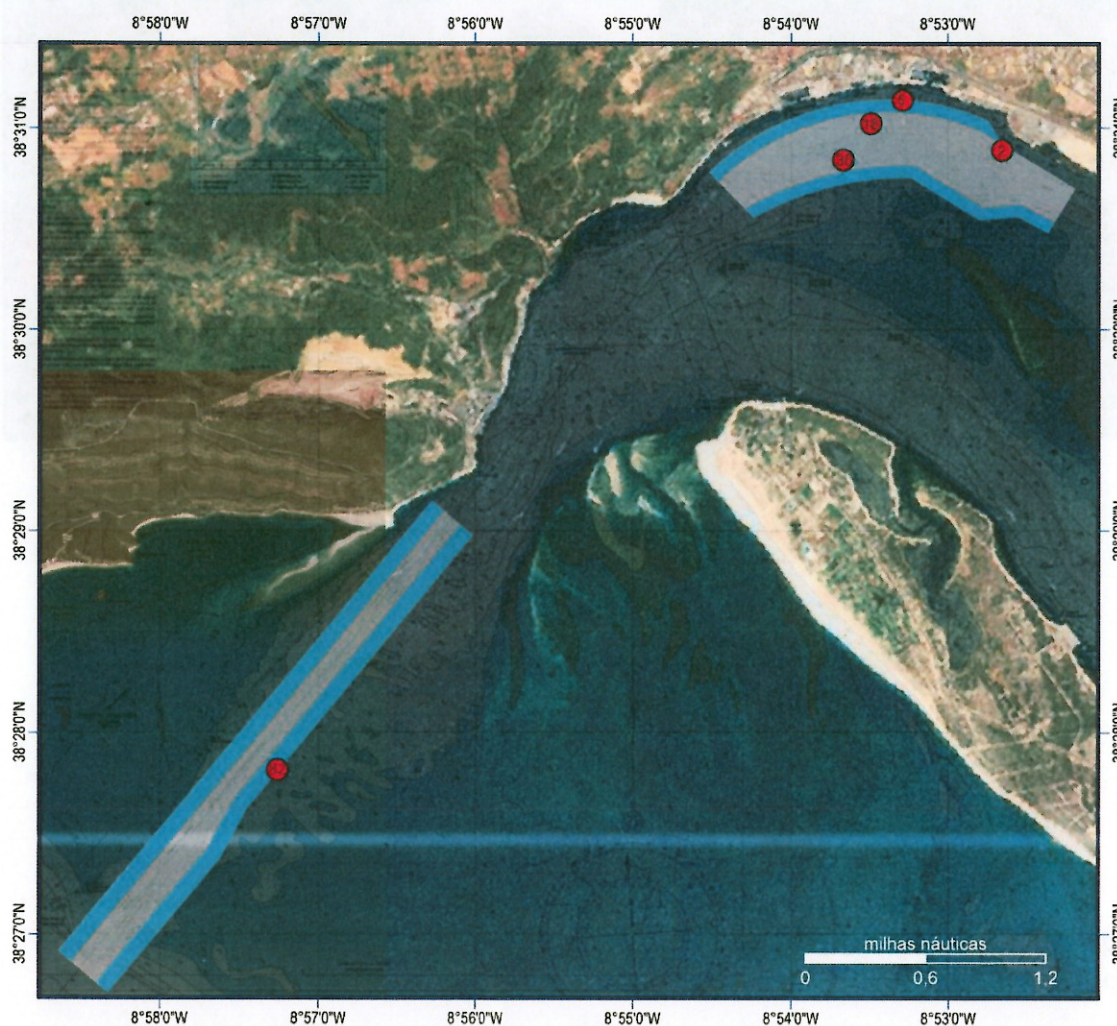


Figura 1. Esquema da localização das estações nas duas zonas definidas como Canal Norte e Canal Barra.

Métodos

Em laboratório as amostras foram divididas para a determinação dos elementos em traço e compostos orgânicos. As porções destinadas às restantes análises foram secas a 40 °C. As amostras para quantificação de metais foram peneiradas num peneiro de 2 mm de malha quadrada e moídas. As concentrações de arsénio (As), cádmio (Cd), crómio (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) foram determinadas por espectrometria de massa acoplada a plasma induzido (ICP-MS; Thermo Elemental - X-series), enquanto que o Hg foi medido por decomposição térmica acoplada a espectrometria de absorção atómica (ET-AAS; Leco AMA 254 Mercury analyser).

Para determinação dos compostos orgânicos (PAH, PCB, HCB) os sedimentos foram sujeitos a diversos procedimentos analíticos. A quantificação destes compostos orgânicos foi efectuada por cromatografia acoplada a espectrometria de massa (GC-MS; Thermo DSQ) e por cromatografia gasosa com detector de captura de electrões (GC-ECD; Hewlett Packard 6890). Os 16 PAHs determinados foram: acenaftileno (ANY), acenafteno (ANA), fluoreno (F), fenantreno (P), antraceno (A), fluoranteno (FL), pireno (PY), benzo[α]antraceno (Ba), criseno (C), benzo[β]fluoranteno (BBF), benzo[K]fluoranteno (BKF), benzo[e]pireno (BEP), benzo[α]pireno (BAP), dibenzo[α,h]antraceno (DBA), benzo[ghi]perileno (BPE), perileno (PER) e indeno[1,2,3- cd]pireno (IN). Os compostos organoclorados determinados foram os congêneres IUPAC CB26, CB52, CB 101, CB CB118, CB138, CB153 e CB 180.

Elementos em traço

Para a determinação de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, as amostras de sedimentos (cerca de 0,1 g) foram digeridas usando a metodologia EPA 3050B que consiste na adição de HNO₃ a 95 ± 5 °C durante 2h 15 min deixando evaporar até cerca de 2,5 mL de volume. Após deixar arrefecer são adicionadas H₂O₂ (a 30%) e água ultra-pura Milli-Q a 95 ± 5 °C. O volume final é aferido com água ultra-pura Milli-Q a 50 mL. O controle de qualidade do método analítico é assegurado através da inclusão de 5 brancos de reagentes e de 5 amostras do material certificado de referência MESS-3 (*National Research Council of Canada*) preparadas em simultâneo com as restantes amostras estudadas (Tabela 1). A justificação para o facto dos valores obtidos para a maioria dos elementos estudados encontrar-se abaixo dos valores certificados está associada com a utilização de uma digestão ácida que não assegurou a decomposição total da amostra. As concentrações dos elementos estudados foram calculadas a partir de uma curva de calibração externa, com adição de padrão interno. Para a determinação de Hg a análise foi efectuada directamente no sedimento seco de acordo com o método descrito por Canário et al. (2005). O controle de qualidade do método analítico foi assegurado através da quantificação de 6 replicados do material certificado de referência MESS-3 (Tabela 2).

Tabela 2. Valores certificados e obtidos para os elementos estudados no MESS-3.

Elemento	Valor certificado \pm incerteza expandida	Valor medido (média \pm desvio padrão)
As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	21,2 \pm 1,1	17,5 \pm 1,1
Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,24 \pm 0,01	0,23 \pm 0,01
Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	105 \pm 4	256,7 \pm 2,8
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	32,2 \pm 2	28,4 \pm 1,8
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	46,9 \pm 2,2	36,7 \pm 3,2
Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	21,1 \pm 0,7	17,0 \pm 1,7
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	159 \pm 8	133 \pm 15
Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,091 \pm 0,009	0,090 \pm 0,001

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH)

Os PAH dos sedimentos foram extraídos num equipamento ASE da DIONEX, com uma mistura de hexano/acetona (1:1), após a adição de um padrão interno deuterado (SUPELCO), composto por d10-acenafteno, d10-fenantreno, d12-criseno, d12-perileno. Os extractos depois de purificados em coluna de sílica/alumina (1:1) foram injectados num GC-MS, operando em modo Selected Ion Monitoring, com coluna capilar J&W, DB5 (30 m) e amostrador automático. Os PAH foram identificados com base na comparação dos tempos de retenção e na razão dos iões (m/z) de uma solução padrão de referência internacional NIST 2260a, contendo os mesmos analitos. A quantificação foi efectuada pelo método do padrão interno, através de rectas de calibração com 9 concentrações dessa solução padrão (Martins et al., 2008).

Compostos organoclorados

Para a determinação de HCB e dos congéneres de PCB, os sedimentos foram extraídos em Soxhlet, com hexano durante 17 h. Após purificação com Florisil e H_2SO_4 , os extractos foram injectados num GC-ECD com amostrador automático e coluna capilar DB-5 (J&W Scientific) de 60 m de comprimento. A quantificação dos vários compostos foi efectuada através de soluções padrão, utilizando retas de calibração e o método do padrão externo (Ferreira and Vale, 1995).

Análise e discussão dos resultados

Concentrações de elementos em traço e compostos orgânicos

As concentrações em elementos em traço e compostos orgânicos nas amostras de sedimentos estudadas são apresentadas nas Tabelas 3 (estação 2), 4 (estação 6), 5 (estação 18), 6 (estação 36) e 7 (estação 82). Nestas tabelas encontram-se também representadas as três primeiras classes de classificação de materiais dragados conforme com o disposto na Portaria nº 1450/2007 de 12 de Novembro.

De um modo geral os sedimentos estudados são maioritariamente constituídos por areia, com excepção dos 40 primeiros centímetros do core 36 constituídos maioritariamente por sedimentos silto-argilosos. As partículas sedimentares mais finas apresentam uma elevada superfície específica da qual resulta uma grande afinidade com os elementos em traço e contaminantes orgânicos tais como Hg, Zn, Cd, Cu e PAHs, respectivamente.

Os sedimentos analisados são classificados predominantemente como classe 2 (Material dragado com contaminação vestigiária - pode ser imerso no meio aquático tendo em atenção as características do meio receptor e o uso legítimo do mesmo) devido às concentrações em Cr. A origem de valores elevados de Cr em sedimentos arenosos pode estar associada à presença de minerais pesados (por exemplo piroxenas e anfíbolos) resultantes da erosão e meteorização de formações do complexo intrusivo de Sines composto por rochas ígneas básicas e intermédias (por exemplo gabros, dioritos e sienitos), tendo por isso mesmo uma origem essencialmente litogénica (Mil-Homens et al., 2014). O transporte destes minerais é associado a processos de deriva litoral de S para N associado a eventos de alta energia de SW (Jesus et al., 2007; Miranda et al., 2007).

Tabela 3. Concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg em ($\mu\text{g g}^{-1}$) e de tPCB, tPAH e HCB em (ng g^{-1}) nos sedimentos do core 2.

Profundidade (cm)	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	tPCB (ng g^{-1})	tPAH (ng g^{-1})	HCB (ng g^{-1})	Classe
(0-10)	1,9	0,01	58	2,7	3,7	2,5	21	0,027	0,15	29	<LD	2
(10-20)	1,8	0,02	36	3,7	3,8	3,4	24	0,093	0,30	25	<LD	1
(20-40)	0,46	<LQ	36	2,3	4,9	2,0	8,2	0,021	<LD	48	<LD	1
(40-60)	1,3	0,01	39	1,1	3,6	1,1	2,3	0,005	0,15	<LD	<LD	1
(60-80)	1,9	0,01	76	1,8	5,5	1,5	37	0,003	<LD	<LD	<LD	2
(80-100)	1,4	0,02	46	1,4	3,9	1,3	4,8	0,003	<LD	2	<LD	1
(100-120)	1,2	0,01	44	1,0	3,3	1,0	2,6	0,003	0,16	<LD	<LD	1
(120-140)	1,0	0,03	45	1,2	3,0	0,90	4,4	0,004	<LD	<LD	<LD	1
(140-160)	1,2	0,01	54	1,3	3,7	1,1	3,9	0,004	0,11	2	<LD	2
(160-180)	1,3	0,03	47	1,8	4,3	1,4	5,7	0,004	<LD	<LD	<LD	1
Classe 1	< 20	< 1	< 50	< 35	< 30	< 50	< 100	< 0,5	< 5	< 300	< 0,5	1
Classe 2	20 - 50	1 - 3	50 - 100	35 - 150	30 - 75	50 - 150	100 - 600	0,5 - 1,5	5 - 25	300 - 2000	0,5 - 2,5	2
Classe 3	50 - 100	3 - 5	100 - 400	150 - 300	75 - 125	150 - 500	600 - 1000	1,5 - 3	25 - 100	2000 - 6000	2,5 - 10	3

LD – limite de detecção

Tabela 4. Concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg em ($\mu\text{g g}^{-1}$) e de tPCB, tPAH e HCB em (ng g^{-1}) nos sedimentos do core 6.

Profundidade (cm)	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	tPCB (ng g^{-1})	tPAH (ng g^{-1})	HCB (ng g^{-1})	Classe
(0-10)	1,7	0,02	44	1,6	5,0	3,3	4,5	0,005	0,02	1	1,3	2
(10-20)	1,6	0,03	38	1,3	3,4	2,5	6,0	0,004	0,02	2	1,0	2
(20-40)	1,8	0,02	58	1,8	3,4	2,3	7,7	0,005	0,02	<LD	<LD	2
(40-60)	1,7	0,01	64	1,6	3,4	2,7	4,4	0,006	0,02	15	<LD	2
(60-80)	1,3	0,01	53	1,2	2,6	1,2	2,3	0,003	0,02	1	<LD	2
(80-100)	1,5	0,01	69	1,3	2,6	2,7	3,9	0,003	0,02	192	<LD	2
(100-120)	1,5	0,01	43	1,0	2,2	0,80	15	0,002	0,05	1	<LD	1
(120-140)	1,6	0,01	56	1,2	2,4	1,7	3,9	0,002	0,05	<LD	<LD	2
(140-160)	1,7	0,02	50	1,1	2,5	0,94	7,5	0,002	0,05	1	<LD	1
(160-180)	1,7	0,01	56	1,1	2,5	1,0	6,7	0,004	0,05	<LD	<LD	2
(180-200)	1,6	0,01	49	1,3	2,9	4,7	4,6	0,004	0,05	1	<LD	1
Classe 1	< 20	< 1	< 50	< 35	< 30	< 50	< 100	< 0,5	< 5	< 300	< 0,5	1
Classe 2	20 - 50	1 - 3	50 - 100	35 - 150	30 - 75	50 - 150	100 - 600	0,5 - 1,5	5 - 25	300 - 2000	0,5 - 2,5	2
Classe 3	50 - 100	3 - 5	100 - 400	150 - 300	75 - 125	150 - 500	600 - 1000	1,5 - 3	25 - 100	2000 - 6000	2,5 - 10	3

LD – limite de detecção

Tabela 5. Concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg em ($\mu\text{g g}^{-1}$) e de tPCB, tPAH e HCB em (ng g^{-1}) nos sedimentos do core 18.

Profundidade (cm)	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	tPCB (ng g^{-1})	tPAH (ng g^{-1})	HCB (ng g^{-1})	Classe
(0-10)	0,66	0,03	69	1,3	3,2	0,87	12	0,0011	0,29	<LD	0,06	2
(10-20)	0,63	0,02	55	1,3	3,4	0,86	11	0,0025	4,7	<LD	0,09	2
(20-40)	0,86	0,03	60	3,0	4,1	1,2	14	0,0035	4,6	1	0,06	2
(40-60)	0,62	0,02	71	1,3	3,3	0,78	20	<LD	12	<LD	0,1	2
(60-80)	0,74	0,01	69	1,1	3,0	0,83	3,2	<LD	16	<LD	0,05	2
(80-100)	0,63	0,01	63	1,1	3,2	0,70	9,9	<LD	7,0	<LD	0,07	2
(100-120)	0,64	0,02	63	1,2	3,2	0,52	7,0	<LD	<LD	<LD	<LD	2
(120-140)	0,86	0,02	63	1,4	4,6	1,3	6,4	<LD	0,02	<LD	<LD	2
(140-160)	0,65	0,01	57	1,1	2,8	0,59	7,6	<LD	<LD	<LD	<LD	2
(160-180)	0,67	0,02	87	1,1	4,0	0,97	5,0	<LD	0,36	<LD	0,4	2
(180-200)	0,81	0,01	71	1,5	4,4	0,94	8,6	<LD	1,5	<LD	<LD	2
Classe 1	< 20	< 1	< 50	< 35	< 30	< 50	< 100	< 0,5	< 5	< 300	< 0,5	1
Classe 2	20 - 50	1 - 3	50 - 100	35 - 150	30 - 75	50 - 150	100 - 600	0,5 - 1,5	5 - 25	300 - 2000	0,5 - 2,5	2
Classe 3	50 - 100	3 - 5	100 - 400	150 - 300	75 - 125	150 - 500	600 - 1000	1,5 - 3	25 - 100	2000 - 6000	2,5 - 10	3

LD – limite de detecção

Tabela 6. Concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg em ($\mu\text{g g}^{-1}$) e de tPCB, tPAH e HCB em (ng g^{-1}) nos sedimentos do core 36.

Profundidade (cm)	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	tPCB (ng g^{-1})	tPAH (ng g^{-1})	HCB (ng g^{-1})	Classe
(0-10)	4,5	0,06	30	13	6,5	13	46	0,096	2,3	1839	<LD	2
(10-20)	6,7	0,10	66	15	8,8	12	71	0,24	2,5	138	<LD	2
(20-40)	4,0	0,05	28	5,2	4,6	6,3	31	0,066	0,18	340	<LD	2
(40-60)	2,1	0,03	37	2,4	3,1	2,8	13	0,011	0,12	7,2	<LD	1
(60-80)	1,5	<LQ	59	0,86	2,4	0,90	1,3	0,002	0,35	<LD	<LD	2
(80-100)	1,4	0,01	51	0,83	3,4	0,58	<LQ	0,002	0,11	<LD	<LD	2
(100-120)	1,2	0,04	48	0,55	3,2	0,54	<LQ	0,002	0,09	<LD	<LD	1
(120-140)	1,2	0,01	56	0,74	2,9	0,62	0,20	0,002	0,07	<LD	<LD	2
(140-160)	1,1	0,02	47	0,66	2,9	0,59	0,64	0,002	0,09	<LD	<LD	1
(160-180)	1,0	0,01	42	0,57	2,5	1,0	<LQ	0,001	0,07	<LD	<LD	1
(180-200)	1,1	0,02	52	0,99	2,9	0,82	4,0	0,001	0,04	<LD	<LD	2
Classe 1	< 20	< 1	< 50	< 35	< 30	< 50	< 100	< 0,5	< 5	< 300	< 0,5	1
Classe 2	20 - 50	1 - 3	50 - 100	35 - 150	30 - 75	50 - 150	100 - 600	0,5 - 1,5	5 - 25	300 - 2000	0,5 - 2,5	2
Classe 3	50 - 100	3 - 5	100 - 400	150 - 300	75 - 125	150 - 500	600 - 1000	1,5 - 3	25 - 100	2000 - 6000	2,5 - 10	3

LD – limite de detecção

Tabela 7. Concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg em ($\mu\text{g g}^{-1}$) e de tPCB, tPAH e HCB em (ng g^{-1}) nos sedimentos do core 82.

Profundidade (cm)	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	tPCB (ng g^{-1})	tPAH (ng g^{-1})	HCB (ng g^{-1})	Classe
(0-10)	1,0	0,01	77	0,90	3,0	0,81	4,7	0,001	0,2	<LD	<LD	2
(10-20)	1,0	0,01	89	1,3	3,2	0,95	5,7	0,001	1	<LD	<LD	2
(20-40)	0,95	<LQ	75	1,1	2,8	0,66	5,5	0,001	<LD	<LD	0,47	2
(40-60)	0,93	0,01	82	1,2	3,4	1,05	7,0	0,001	<LD	<LD	<LD	2
(60-80)	0,78	<LQ	75	0,92	3,1	0,58	2,9	0,002	<LD	<LD	<LD	2
(80-100)	0,66	0,01	75	0,95	3,0	0,58	3,4	0,001	0,04	<LD	<LD	2
(100-120)	0,41	0,03	38	0,87	1,8	0,45	7,2	0,001	0,02	<LD	<LD	1
(120-140)	0,54	0,01	85	0,80	2,5	0,51	3,0	<LD	0,02	<LD	<LD	2
(140-160)	0,73	0,01	42	0,74	1,8	0,50	2,8	<LD	0,02	<LD	<LD	1
(160-180)	0,55	<LQ	53	0,71	2,2	0,61	5,8	<LD	0,02	<LD	<LD	2
Classe 1	< 20	< 1	< 50	< 35	< 30	< 50	< 100	< 0,5	< 5	< 300	< 0,5	1
Classe 2	20 - 50	1 - 3	50 - 100	35 - 150	30 - 75	50 - 150	100 - 600	0,5 - 1,5	5 - 25	300 - 2000	0,5 - 2,5	2
Classe 3	50 - 100	3 - 5	100 - 400	150 - 300	75 - 125	150 - 500	600 - 1000	1,5 - 3	25 - 100	2000 - 6000	2,5 - 10	3

LD – limite de detecção

Considerações finais

Em conformidade com a Portaria nº 1450/2007 de 12 de Novembro, os sedimentos analisados são classificados como Classe 1 e 2, esta última condicionada pelas concentrações de Cr.

Referências

- Canário, J., Vale, C., Caetano, M., 2005. Distribution of monomethylmercury and mercury in surface sediments of the Tagus Estuary (Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 50(10): 1142-1145.
- Ferreira, A.M., Vale, C., 1995. The importance of runoff to DDT and PCB inputs to the Sado estuary and Ria Formosa. *Netherland Journal of Aquatic Ecology*, 29(3-4): 211-216.
- Jesus, C.C., Miranda, P., Rocha, F., Oliveira, A., 2007. Fine-fraction mineralogy and geochemistry of beach sediments of SW Portugal as markers of sedimentary dynamics. *Journal of Coastal Research(SI 50)*: 990-994.
- Martins, M., Ferreira, A.M., Vale, C., 2008. The influence of *Sarcocornia fruticosa* on retention of PAHs in salt marsh sediments (Sado estuary, Portugal). *Chemosphere*, 71(8): 1599-1606.
- Mil-Homens, M., Vale, C., Raimundo, J., Pereira, P., Brito, P., Caetano, M., 2014. Major factors influencing the elemental composition of surface estuarine sediments: The case of 15 estuaries in Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, 84(1-2): 135-146.
- Miranda, P., Jesus, C.C., Bernardes, C., Rocha, F., 2007. Interpreting beach sedimentary dynamics between Troia and Sines (SW Portugal) using heavy minerals and textural analyses. *Journal of Coastal Research(SI 50)*: 599-603.