

AVALIAÇÃO DOS TEORES BIODISPONÍVEIS DE Cd, Pb, Ni e Zn COMO INDICADORES DE POLUIÇÃO NA REGIÃO DO ESTUÁRIO DE SANTOS/SÃO VICENTE (SP), UTILIZANDO A TÉCNICA ICP OES

Eduardo P. Amorim¹, Déborah I.T. Favaro¹, Elisabete S. Braga²

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP) – LAN/CRPQ

Av. Professor Lineu Prestes 2242, São Paulo, SP, 05508-000, ducamorim@yahoo.com.br

² Laboratório de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos – LABNUT, Instituto Oceanográfico – USP, Praça do Oceanográfico, 191, São Paulo, SP, 05508-120, edsbraga@usp.br

RESUMO

A região de Santos é uma área costeira de intensa ocupação urbana e abriga o maior porto da América Latina. A região ainda conta com o maior pólo industrial do país, situado em Cubatão. Devido às intensas atividades antrópicas, torna-se necessária a avaliação do impacto causado na região, principalmente por metais tóxicos. A proposta deste estudo é avaliar as concentrações dos metais Cd, Pb, Ni e Zn por meio da técnica de ICP OES, em sedimentos superficiais e compará-los aos valores máximos permitidos pelo CCME (Canadá) (TEL e PEL) e adotados pela CETESB (Brasil).

Palavras chave: sedimentos, metais tóxicos, ICP OES, Santos/São Vicente estuários

ABSTRACT

The Santos region is a coastal area of high urban occupation and is home of Latin America's largest harbor. The largest industrial pole of Brazil, Cubatão, is also located in the area. Due to the intense anthropogenic activities is important to assess the impact caused in this region, mainly by toxic metals. The purpose of the present study was to evaluate the Cd, Pb, Ni and Zn metal concentrations by ICP OES in bottom sediments and to compare to TEL and PEL oriented values from CCME (Canada) and adopted by CETESB (Brazil).

Keywords: sediments, toxic metals, ICP OES, Santos/São Vicente estuaries

INTRODUÇÃO

A composição natural dos sedimentos pode ser alterada por influência das atividades antrópicas. As análises de sedimentos fornecem informações significativas sobre a qualidade do meio ambiente. Sua caracterização química é necessária para o entendimento das contribuições e também da influência antrópica, nos processos que ocorrem nos sedimentos (IAEA, 2003). As análises de metais e suas distribuições nos sedimentos estuarinos são normalmente empregadas para entender os processos biogeoquímicos nos ecossistemas identificando as possíveis mudanças devido à atividades antrópicas.

Em 1999, a CETESB realizou um levantamento da contaminação ambiental do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente analisando amostras de água, sedimentos e organismos aquáticos na região (CETESB, 2001). Em relação aos sedimentos, esse compartimento foi o que apresentou, em comparação com a água e organismos, a maior variedade de

contaminantes, bem como a maior frequência de detecção. Os elementos Cd, Pb, Cu, Hg, Ni e Zn estiveram muitas vezes acima das concentrações que podem causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos, de acordo com os critérios do CCME e pela resolução CONAMA 344/04 para metais e metalóides em sedimento (CETESB, 2006). O presente estudo teve por objetivo avaliar as concentrações dos metais Cd, Pb, Ni e Zn em amostras de sedimentos superficiais coletados em diferentes pontos no canal de Santos, Baía de Santos e canal de São Vicente, pela técnica de ICP OES.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem, preparação e digestão das amostras

Trinta amostras de sedimento foram coletadas em 14 pontos de coleta (SV0501 a SV0514) no verão de 2005 e 16, no inverno de 2005 (SI0501 a SI0516), utilizando um amostrador van Veen em aço inox. As amostras foram secas a 50 °C em estufa ventilada, peneiradas a 2mm e então homogeneizadas para análise. A fração total (<2 mm) foi analisada. Optou-se pela avaliação dos metais biodisponíveis, que são extraídos dos sedimentos a partir de digestão com HNO₃(conc), realizada de acordo com o método EPA 3051, em forno microondas.

Determinação de Cd, Pb, Ni e Zn por ICP OES

Para as determinações dos metais Cd, Pb, Ni e Zn, utilizou-se um ICP OES dual view Perkin Elmer, modelo Optima 2000 DV. O controle de qualidade foi verificado por meio dos resultados obtidos para o material de referência certificado WQB 3 (Canadá), os quais obtiveram valores de incerteza inferiores a 25%. Esse material apresenta valores de concentração (intervalos) para esses metais, utilizando-se o método de digestão EPA 3051, adotado no presente estudo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 01 e 02 apresentam os valores de concentração (mg kg⁻¹) para os metais analisados por ICP OES, nas campanhas inverno e verão de 2005, respectivamente. Comparando-se os resultados obtidos com os valores orientadores TEL e PEL (Tabela 2), verificou-se que os elementos Cd e Pb, não ultrapassaram os valores de TEL, para ambas as campanhas inverno e verão de 2005, com exceção do ponto 04 para Pb (verão). Já os elementos Ni e Zn, ultrapassaram os valores de TEL nos pontos 01, 02 e 14 no inverno e o ponto 14, também na campanha verão de 2005. Os pontos 1 e 2 estão localizados perto do pólo industrial da cidade de Cubatão, em zona bastante interna ao estuário recebendo

influência direta das fontes poluidoras dessa região. O ponto 04 se localiza na zona final do porto comercial de Santos, recebendo toda a sua influência antrópica. O ponto 14 está localizado próximo ao aterro sanitário Alemôa, hoje desativado. Verificou-se que nenhum ponto de coleta apresentou valores acima dos valores guias PEL.

Tabela 1 – Resultados obtidos (mg kg^{-1}) para os metais analisados: inverno de 2005

Parâmetros	SI0501	SI0502	SI0503	SI0504	SI05 05	SI0506	SI05 07	SI05 08
Cádmio	0,42	0,24	N.D.	0,19	0,14	0,19	N.D.	N.D.
Chumbo	32,00	21,04	14,81	25,28	17,06	10,02	3,71	10,34
Níquel	20,77	20,71	9,61	17,08	11,80	6,92	2,97	5,57
Zinco	156,02	126,55	67,72	96,44	76,51	41,22	20,45	39,41

Parâmetros	SI0509	SI0510	SI0511	SI0512	SI0513	SI0514	SI0515	SI0516
Cádmio	N.D.	N.D.	N.D.	0,11	0,13	0,41	0,24	N.D.
Chumbo	4,68	10,38	1,91	4,77	3,59	25,00	15,12	4,25
Níquel	3,51	3,84	1,12	3,61	1,87	20,59	13,11	3,58
Zinco	21,30	23,37	5,67	16,43	11,26	139,87	57,41	22,57

Tabela 2 – Resultados obtidos (mg kg^{-1}) para os metais analisados: verão de 2005

Parâmetros	SV0501	SV0502	SV0503	SV0504	SV0505	SV0506	SV0507	TEL	PEL
Cádmio	0,20	0,19	0,15	0,34	0,23	N.D.	N.D.	0,6	3,5
Chumbo	19,09	17,21	15,47	51,14	19,20	4,87	7,64	35	91,3
Níquel	14,79	16,41	11,41	14,91	13,86	3,92	7,25	18	35,9
Zinco	103,74	107,30	82,94	96,95	90,64	22,78	38,04	123	315

Parâmetros	SV0508	SV0509	SV0510	SV0511	SV0512	SV0513	SV0514
Cádmio	N.D.	0,11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,32
Chumbo	13,83	4,39	7,06	1,27	4,25	8,78	26,77
Níquel	11,98	2,72	6,23	N.D.	4,15	2,45	18,24
Zinco	60,25	16,65	35,92	2,06	19,29	11,10	143,74

*N.D. = não detectado, TEL - *Threshold Effect Level (ou nível 1)*, PEL - *Probable Effect Level (ou nível 2)*

A partir dos resultados obtidos, foram realizadas as análises de agrupamentos, com a finalidade de avaliar a relação entre os pontos de amostragem, nos diferentes períodos (inverno e verão). Os dendogramas estão apresentados na Figura 2.

CONCLUSÕES

Para as amostras coletadas no inverno de 2005, observa-se que apenas os pontos 01,02 e 14 apresentam valores biodisponíveis acima dos permitidos pelo TEL para Ni e Zn, e para as amostras coletadas no verão de 2005, o ponto 04 apresenta valor acima do estabelecido pela norma TEL para o Pb e a amostra 14, para Ni e Zn.

Na análise de agrupamentos, observa-se a formação de dois grandes grupos para as amostras coletadas no verão de 2005: grupo 1 (amostras 01,02, 03 ,05, 08) e grupo 2 (amostras 06, 07, 09,10,11, 12 ,13) e grupo 3 (amostras 04 e 14), formando um grupo menor.

Nas amostras coletadas no inverno de 2005, o dendograma apresenta a formação de três grupos de amostras: grupo 1 (01,02,14), grupo 2 (03, 05, 15) e o grupo 3, que foi subdividido em 2 subgrupos, nos quais destacam-se as amostras 06 e 08 (subgrupo 1) e 07,09,10,11,12,13 e 16 (subgrupo 2). Assim como na análise de agrupamento para as amostras do verão de 2005, a amostra 04 ficou isolada das demais amostras, devido a características singulares.

Devido à baixa energia para dispersão dos efluentes e da ação de deposição de poluentes agregados a materiais particulados em suspensão e ácidos húmicos, os poluentes atingem os sedimentos mais internos ao estuário com maior facilidade. Além disso, as principais fontes antrópicas estão localizadas também na parte mais interna do sistema, como é o caso da área industrial de Cubatão e da zona final do canal do porto (pontos 01 e 04, respectivamente) e nas proximidades do aterro sanitário (ponto 14). Os pontos localizados em direção à Baía de Santos estão sujeitos a uma hidrodinâmica maior, o que contribui à dispersão dos poluentes.

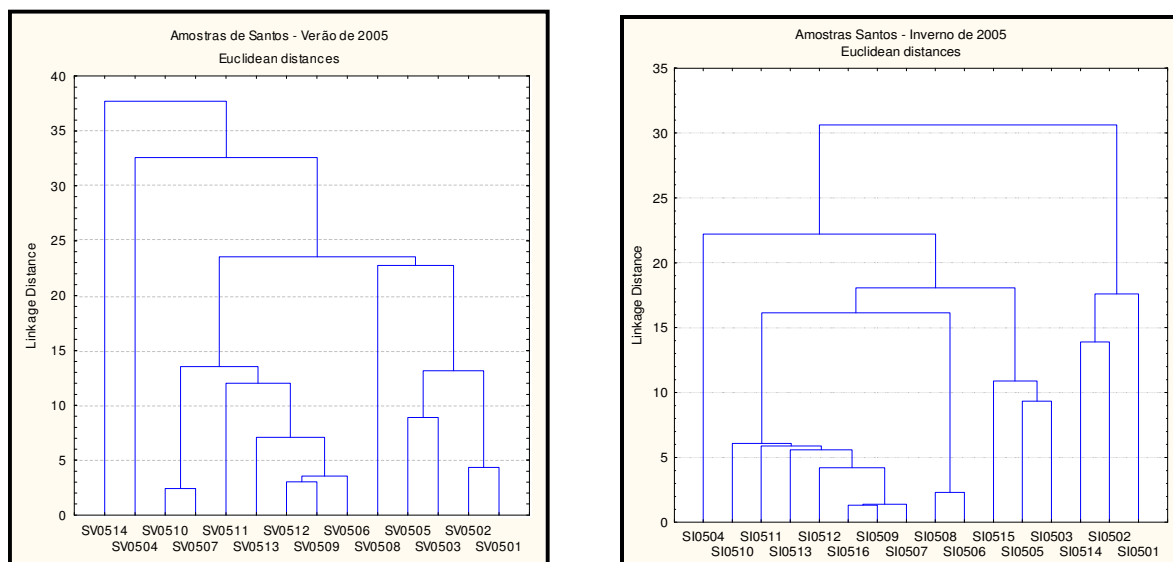


Figura 2 – Análise de agrupamento para as amostras coletadas no verão e inverno, 2005

BIBLIOGRAFIA

CETESB – Contaminantes na Bacia do rio Cubatão e seus reflexos na biota aquática. Relatório Técnico CETESB., 81p., mais anexos, 1990.

CETESB – Sistema Estuarino de Santos São Vicente, Relatório Técnico, São Paulo/SP, Brasil, 2001.

CETESB – Critérios para Avaliação da Qualidade de Sedimentos, Anexo VI 2006– São Paulo, 2007.

K.L. SPENCER. Hydrology and Earth System Sciences, 6 (2002) 989.

V.M.C. AGUIAR. Variação espacial e temporal das características do P e do Pb e transporte de propriedades no sistema estuarino de Santos/São Vicente e na porção sul do Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape. PhD thesis. Universidade de São Paulo, IO, 243p, 2005.

USEPA – Microwave Assisted Acid Digestion of Sediment, Sludges, Soils and Oils – Method 3051 – SW846, 1994 – <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3051.pdf>