

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS NO LARGO DE SANTA RITA, SANTOS (SP)

Gimel Roberto Zanin¹; Cristal Coelho Gomes¹; Vanessa Ferreira Rocha¹; Vitor Yuki¹; Mariana Beraldo Masutti¹; Livia Huln Fenili¹; Sylvia N. Pinheiro Lima¹; Cristina Gonçalves¹; Patrícia Ferreira Silvério¹

¹Consultoria Paulista de Estudos Ambientais – CPEA.
E-mail: gimel.zanin@cpeanet.com

RESUMO

Este estudo realizou a avaliação da qualidade dos sedimentos no Largo de Santa Rita, Estuário de Santos, no processo de licenciamento ambiental do Terminal Portuário Brites. Apesar de alguns metais, semi-metais, HPA e POC terem sido quantificados acima dos valores orientadores da Resolução CONAMA 344/04, nenhuma amostra apresentou toxicidade. Os teores de metais nos sedimentos estiveram diretamente relacionados às concentrações de nutrientes e da fração fina.

INTRODUÇÃO

As informações apresentadas neste trabalho são parte integrante do Estudo de Impacto Ambiental – EIA apresentado ao IBAMA durante o processo de licenciamento ambiental para a instalação de um empreendimento portuário no Largo de Santa Rita, localizado na porção continental do município de Santos, SP. O enquadramento legal das atividades de dragagem tem um papel fundamental como norteador do processo de avaliação do material dragado e da seleção de alternativas de disposição. No Brasil, vigora a Resolução CONAMA 344, de 25 de março de 2004 a qual estabelece diretrizes gerais para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, visando o gerenciamento de sua disposição, seguindo os preceitos da Convenção de Londres de 1972 e suas emendas. Trata-se do principal instrumento para orientar a avaliação de qualidade (físico-química e ecotoxicológica) dos sedimentos a serem dragados e subsidiar a tomada de decisão quanto à sua disposição. Os critérios de qualidade fundamentam-se na comparação dos resultados da caracterização química do material a ser dragado com o Nível 1

(limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota) e Nível 2 (limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota), a fim de orientar o gerenciamento da atividade no procedimento de licenciamento ambiental. O objetivo deste trabalho é avaliar a qualidade dos sedimentos superficiais e em profundidade no Largo de Santa Rita visando o gerenciamento das atividades de dragagem e disposição do material dragado.

MATERIAIS E MÉTODOS

A campanha de amostragem de sedimentos foi realizada entre 17 a 31 de março/09 e 01 a 16 de abril/09, considerando 37 pontos de amostragem localizados no Largo de Santa Rita e nas margens do canal do Porto de Santos. As amostras de sedimento foram coletadas na camada superficial e sub-superficial, verticalmente a cada um metro, até se atingir os 5 metros de profundidade, totalizando 175 amostras. Os sedimentos superficiais foram coletados na fração até 15 cm de profundidade com um pegador de fundo tipo

van Veen, construído em aço inoxidável. As amostras foram compostas por dois lançamentos do equipamento, para que o material fosse suficiente para as análises laboratoriais e representativo do local amostrado. O sedimento em profundidade foi coletado por meio de testemunhos de alumínio em um sistema bate-estaca. Um dos lados dos tubos foi vedado para evitar a perda do material coletado no momento da sua retirada. Um sacador foi utilizado para a retirada do sedimento do interior da tubulação.

Os sedimentos foram homogeneizados com pás de teflon em bandejas de alumínio, e, posteriormente, armazenados em frascos de vidro limpos, identificados e lacrados. As amostras para os ensaios ecotoxicológicos foram acondicionadas em sacos plásticos grandes, limpos, identificados e lacrados. Todo o procedimento foi realizado com os devidos Equipamentos de Proteção Individual e, a cada amostragem, as luvas eram trocadas para não haver risco de contaminação cruzada. As amostras foram mantidas em caixas térmicas com gelo mantendo a temperatura entre 4 ± 2 °C, desde a coleta até o início das análises em laboratório. Durante a coleta das amostras de sedimento superficial e em profundidade, foram realizadas medições físico-químicas de pH, com equipamento da marca Digimed modelo DM-2, e potencial redox (E_H), com equipamento da marca Hanna modelo 98120, devidamente calibrados. As análises físicas e químicas realizadas nas amostras de sedimento seguiram as diretrizes da Resolução CONAMA 344/04. Os parâmetros analisados foram: arsênio, metais (cádmio, cobre, cromo, chumbo, estanho, mercúrio, níquel e zinco), HPA (benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, criseno, benzo(a)antraceno, fluoreno, fluoranteno, antraceno, acenafteno, acenaftileno, naftaleno,

fenantreno, pireno, 2-metilnaftaleno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno), PCB (2,4,4-triclorobifenil, 2,2,5,5-tetraclorobifenil, 2,2,4,5,5-pentaclorobifenil, 2,3,4,4,5-pentaclorobifenil, 2,2,3,4,4,5-hexaclorobifenil, 2,2,4,4,5,5-hexaclorobifenil, 2,2,3,4,4,5,5-heptaclorobifenil), POC (alfa-BHC, beta-BHC, delta-BHC, gama-BHC, alfa-clordano, gama-clordano, DDD, DDE, DDT, eieldrin e endrin), carbono orgânico total, nitrogênio Kjeldahl total, fósforo total e granulometria. Nas amostras de sedimento superficial, foram realizados testes de toxicidade aguda com a fração total, com a finalidade de detectar os efeitos advindos das características e/ou qualidade do sedimento, baseando-se na mortalidade dos organismos após 10 dias de exposição à amostra. O organismo-teste escolhido foi o anfípodo marinho *Leptocheirus plumulosus* por ser característico de regiões com presença de salinidade. A escolha desta espécie é baseada em sua sensibilidade para associação de contaminantes no sedimento, disponibilidade, facilidade para amostragem e cultivo, tolerância às condições do meio ambiente (temperatura, salinidade e granulometria), fácil manuseio em laboratório e facilidade de medição dos parâmetros de ensaio (USEPA, 2001). Durante a realização dos testes, acompanhou-se a variação do pH, da salinidade, do oxigênio dissolvido, do nitrogênio amoniacal e da amônia não-ionizada na água de interface e na água intersticial.

Os resultados obtidos na avaliação física e química foram submetidos à análise de correlação de Pearson, utilizando o *software* Minitab 16®, na qual foram testadas as correlações entre os metais, semi-metais e HPA quantificados e os parâmetros fósforo total, nitrogênio Kjeldahl total, carbono orgânico total,

porcentagem das frações finas (argila+silte) e mortalidade no ensaio ecotoxicológico. Os parâmetros relacionados à matéria orgânica e fração fina (silte+argila) foram selecionados para comparação com os grupos de metais nos testes estatísticos uma vez que ambos favorecem o aumento das concentrações de metais no sedimento devido a processos de adsorção e imobilização (Nascimento, 2003; Lombardi et al., 2005; Cunha, 2006; Padial, 2008). Durante os testes, considerou-se um nível de significância estatística de 5%.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Quanto às medições físico-químicas realizadas *in situ* nas amostras de sedimento, foram observados valores de pH entre 6,2 e 8,1 e de E_H entre -302 e -16 mV, evidenciando um sedimento com características redutoras, próprio de locais com baixas concentrações de oxigênio.

Arsênio e os metais níquel, zinco e mercúrio foram quantificados em níveis superiores aos valores orientadores da Resolução CONAMA 344/04. O arsênio foi quantificado acima do Nível 1 (8,2 mg/kg) em 133 das 175 amostras. Em estudos anteriores no canal de Santos, CETESB (2001) e Quinágua (2006) observaram concentrações próximas às obtidas no presente trabalho. Quinágua (2006) estabeleceu o valor basal médio de 9,84 mg/Kg de arsênio para essa região, ressaltando-se que este valor é superior ao valor estabelecido como Nível 1. Esse elemento foi detectado em 98% das amostras coletadas por CETESB (2001), sendo que em 19% destas a concentração ultrapassou 7,24 mg/kg, correspondente ao TEL (nível limiar de efeito à comunidade biológica) estabelecido pela Environment Canada (1999). A

distribuição homogênea de arsênio entre as amostras analisadas neste trabalho aponta para uma concentração basal superior ao Nível 1 da Resolução CONAMA 344/04, como já reportado por Quinágua (2006).

O níquel foi quantificado acima do Nível 1 (20,9 mg/kg) em apenas 10 amostras, localizadas principalmente nas camadas superficiais do setor mais interno do Largo de Santa Rita. O mercúrio foi quantificado acima do Nível 1 (0,15 mg/kg) em 30 amostras, e acima do Nível 2 (0,71 mg/kg) em 11 amostras, localizadas também nas camadas superficiais no setor mais interno do largo. Esses resultados estão acima também do valor basal sugerido por Quinágua (2006) para o canal de Bertiooga (< 0,02 mg/Kg). As maiores concentrações de mercúrio foram obtidas na camada superficial (de 0,17 a 1,31 mg/Kg), sugerindo contaminação mais recente. O mercúrio pode ser encontrado em efluentes urbanos e industriais e apresenta ainda elevados teores na lixívia de depósitos de rejeitos sólidos urbanos (Marins et al., 1999). O zinco foi quantificado acima do Nível 2 (410 mg/kg) em apenas uma amostra, localizada na região central do largo. Em amostragens realizadas no ano de 1997 pela CETESB, foram constatadas concentrações elevadas de zinco na região (CETESB, 2001). Os metais cádmio, cobre, cromo e chumbo foram quantificados em concentrações inferiores ao Nível 1 em todas as amostras analisadas.

Dentre os HPA, foram quantificados, acima do Nível 1 da Resolução CONAMA 344/04, os compostos acenafteno, criseno e fluoreno (01 amostra), acenaftileno e benzo(a)antraceno (02 amostras), benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno (18 amostras). Dentre os POC, apenas o congênera

beta-BHC foi quantificado acima do Nível 1 (01 amostra) e Nível 2 (01 amostra) da referida resolução, em um ponto de coleta localizado no canal de Santos (PS-04). As concentrações de carbono orgânico total, fósforo total, nitrogênio Kjeldahl total e PCB total estiveram abaixo dos valores orientadores da Resolução CONAMA 344/04.

No que se refere à granulometria, grande parte das amostras foi classificada como argilosa e franco-argiloarenosa, sendo que, em alguns pontos, as diferentes camadas de sedimento foram predominantemente argilosas (setor mais interno do largo) e outros pontos mais arenosos (setor central do Largo de Santa Rita). O conhecimento da granulometria do sedimento é fundamental, pois os metais tendem a se complexar com as frações mais finas do sedimento.

Quanto aos ensaios ecotoxicológicos, nenhuma das amostras apresentou toxicidade para o organismo *L. plumulosus*. Os resultados das análises químicas realizadas durante o teste indicaram uma qualidade aceitável na água de interface e água intersticial das amostras testadas.

A Tabela 1 apresenta os resultados dos testes estatísticos realizados. São apresentados o coeficiente de Pearson (r), e o respectivo nível de significância estatística (p), obtidos para as amostras de sedimento coletadas na camada superficial. Seguindo a classificação proposta por Santos (2007), foram verificadas, para nitrogênio Kjeldahl total, correlações positivas fortes com os metais cobre e chumbo e positivas moderadas com arsênio, cromo, níquel e zinco.

Tabela 1. Resultados obtidos do coeficiente de Pearson (r) e o respectivo nível de significância estatística (p). A classificação dos valores de ' r ' foi proposta por Santos (2007).

	Fósforo Total		Nitrogênio Kjeldahl total		Carbono Orgânico Total		Argila + Silte		Ecotox	
	R	p	R	p	R	p	R	p	R	p
Arsênio	0,402	0,014	0,551	0,000	0,352	0,032	0,601	0,000	0,121	0,477
Cádmio	-0,039	0,820	0,359	0,029	-0,016	0,927	0,397	0,015	-0,020	0,905
Cromo	0,698	0,000	0,745	0,000	0,515	0,001	0,634	0,000	-0,340	0,040
Cobre	0,705	0,000	0,853	0,000	0,408	0,012	0,764	0,000	-0,309	0,063
Chumbo	0,706	0,000	0,894	0,000	0,413	0,011	0,803	0,000	-0,232	0,167
Níquel	0,707	0,000	0,777	0,000	0,489	0,002	0,653	0,000	-0,350	0,034
Zinco	0,680	0,000	0,615	0,000	0,202	0,231	0,567	0,000	-0,313	0,060
Mercúrio	0,509	0,001	0,431	0,008	0,394	0,016	0,274	0,100	-0,379	0,021
Naftaleno	0,395	0,016	0,241	0,151	0,256	0,126	0,391	0,017	0,072	0,671
2-metilnaftaleno	0,336	0,042	0,175	0,301	0,363	0,027	0,307	0,064	0,156	0,355

□ Correlação fraca ($0,1 < r < 0,5$); □ Correlação moderada ($0,5 < r < 0,8$); ■ Correlação forte ($0,8 < r < 1,0$)

Para fósforo total, foram observadas correlações positivas com cromo, cobre, chumbo, níquel, zinco e mercúrio. Segundo Lombardi et al. (2005), a matéria orgânica presente nos sedimentos possui sítios complexadores de metal, controlando a

biodisponibilidade e toxicidade dos metais em ambientes aquáticos. No que se refere à granulometria, as frações mais finas (silte + argila) apresentaram uma correlação positiva moderada com arsênio, cromo, cobre, chumbo, níquel e zinco, indicando que o aumento da

porcentagem das frações mais finas pode estar associado ao aumento das concentrações destes metais, devido a processos de adsorção e imobilização.

De fato, estudos anteriores concluíram que um dos parâmetros que mais afeta as interações do metal com o sedimento é o tamanho das partículas do sedimento (Nascimento, 2003; Lombardi et al. 2005; Padial, 2008), uma vez que os metais concentram-se preferencialmente na fração fina (silte+argila) devido à grande superfície de adsorção dessas partículas. Cunha (2006) observou que as amostras com maiores frações de argila apresentaram, também, maiores concentrações dos metais cobre e chumbo. Segundo o autor, a argila atua como elemento de adsorção desses elementos-traço no sedimento. Os resultados dos testes ecotoxicológicos (porcentagem de mortalidade), apresentaram apenas fracas correlações negativas com cromo, níquel e mercúrio.

CONCLUSÕES

Nas amostras de sedimento coletadas no Largo de Santa Rita, foram quantificados alguns metais e semi-metais (arsênio, níquel, zinco e mercúrio), HPA (acenafteno, acenaftileno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e fluoreno) e POC (beta-BHC) em concentrações superiores aos valores orientadores da Resolução CONAMA 344/04. No entanto, todas as amostras coletadas não apresentaram toxicidade para *L. plumulosus*.

A partir dos testes estatísticos realizados, concluiu-se que as concentrações de metais e semi-metais quantificadas nas amostras de sedimento coletadas no largo de Santa Rita

estiveram diretamente relacionadas aos teores de nutrientes e das frações finas (argila e silte), as quais favorecem os processos de adsorção e imobilização de metais nos sedimentos estuarinos.

APOIO/AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos representantes do terminal portuário Brites pela disponibilização dos dados para a realização de testes estatísticos e publicação deste estudo.

REFERÊNCIAS

- CETESB. 2001. Programa de controle de poluição do sistema estuarino de Santos e São Vicente (PROCOP). Relatório Técnico. 179p.
- LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R. H. R.; KRISTOSCH, G. C; MACHADO, W. 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). Quim. Nova, Vol. 29, No. 2, p- 256-263.
- MARINS, R. V.; LACERDA, L. D.; VILLAS BOAS, R. C. 1999. Em *Mercury Contamination Sites: Characterization, Risk Assessment and Remediation*; Ebinghaus, R.; Turner, R.R.; Lacerda, L.D.;
- Vasiliev, O.; Salomons, W., eds.; *Springer Verlag*: Berlin, p. 207.
- QUINÁGLIA, G. A. 2006. Caracterização dos níveis basais de concentração de metais no sistema estuarino da Baixada Santista. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 198p.
- SANTOS, C. 2007. Estatística Descritiva - Manual de Auto-aprendizagem, Lisboa, Edições Sílabo.
- USEPA. 2001. Method for assessing the chronic toxicity of marine and estuarine sediment-associated contaminants with the amphipod *Leptocheirus plumulosus*. EPA 600/R-01/020. U. S. Environmental Protection Agency.

- CUNHA, D. G. F.; CALIJURI, M. C. & MIWA, A. C. P. 2006. Estudo do sedimento do rio Jacupiranguinha, Vale do Ribeira, SP. Anais da 58ª Reunião Anual da SBPC. Florianópolis (SC).
- LOMBARDI, A. T.; HIDALGO, T. M. R.; VIEIRA, A. A. H. 2005. Cooper complexing properties of dissolved organic materials exuded by the freshwater microalgae *Scenedesmus acuminatus* (Chlorophyceae). Chemosphere, 60: 453-459, n. 4, 2005/7.
- NASCIMENTO, R. D. L. 2003. Proposição de Valores de Referência para a concentração de metais e metalóides em sedimentos límnicos e fluviais da Bacia Hidrográfica do rio Tietê, SP. Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 142p.
- PADIAL, P. R. 2008. Qualidade, heterogeneidade espacial e biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório Guarapiranga, SP). Dissertação de Mestrado. Instituto de Biociências. Universidade de São Paulo. 120p.