

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS E ARSÊNIO E SUA RELAÇÃO COM GRANULOMETRIA E ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS NO CANAL DO PORTO DE SANTOS.

Lívia Huln Fenili¹; Cristal Coelho Gomes¹; Vanessa Ferreira Rocha¹; Gimel Roberto Zanin¹; Mariana Beraldo Masutti¹; Cristina Gonçalves¹; Patrícia Ferreira Silvério¹; Sylvania N. Pinheiro Lima¹

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

RESUMO

Neste estudo, com base na caracterização realizada para o EIA do aprofundamento do canal do porto de Santos, foram avaliadas as concentrações de metais e arsênio e suas relações com a granulometria do sedimento e com os resultados de ensaios de toxicidade. Os resultados indicaram a correlação entre metais e a fração fina dos sedimentos, mas não com a toxicidade.

INTRODUÇÃO

As regiões costeiras, de uma maneira geral, tendem a apresentar uma intensa ocupação humana, ocasionando forte pressão sobre os frágeis ecossistemas que aí se encontram. No Brasil, das 25 regiões metropolitanas existentes, 14 encontram-se localizadas em estuários, os quais acabam sofrendo uma significativa degradação devido a sua localização (DIEGUES, 1987).

O Porto de Santos encontra-se localizado na região metropolitana da Baixada Santista (região sudeste), inserido no estuário de Santos, o qual abriga além do maior porto da América Latina (Porto de Santos) o maior pólo industrial do país, situado em Cubatão-SP. A localização e os múltiplos usos da região resultaram na introdução de diversos contaminantes no ambiente, que, uma vez no sistema aquático, tendem a permanecer um curto período na coluna de água, precipitando e acumulando-se no sedimento (NIPPER *et al.*, 1989).

O sedimento tem sido utilizado como importante indicador da saúde dos ecossistemas

aquáticos, por ser capaz de acumular contaminantes ao longo do tempo e por sua importância ecológica, sendo hoje considerado tão importante em avaliações ambientais quanto a coluna d'água ou a bioacumulação dos compostos nos organismos.

Historicamente a principal forma de avaliar a contaminação do sedimento era através de análises químicas, entretanto, somente esses resultados não são suficientes para determinar a qualidade do sedimento, pois muitos fatores podem afetar a biodisponibilidade dos contaminantes ali presentes (USEPA, 1999; PASCHOAL, 2002; CESAR *et al.*, 2003), o que não permite, o levantamento da verdadeira qualidade do sedimento.

Com isso, avaliações de sedimentos através de ensaios ecotoxicológicos têm sido extensivamente utilizadas, tendo como vantagem principal diagnosticar qual o potencial tóxico de uma amostra sob condições controladas em laboratório. Segundo Costa *et al.* (2008) os ensaios ecotoxicológicos são ferramentas utilizadas na avaliação de amostras ambientais,

complementando as análises químicas e físico-químicas, que são comparadas com os limites estabelecidos nas legislações ambientais, mas que não são capazes de demonstrar os efeitos que estes causam na biota aquática. Assim, enquanto as análises químicas identificam e quantificam os contaminantes presentes nas amostras, os ensaios de toxicidade avaliam os efeitos destes sobre a biota aquática.

Para o diagnóstico ambiental da qualidade do sedimento no estudo de impacto ambiental (EIA) da dragagem de aprofundamento do Porto de Santos foram utilizados tanto as análises físico-químicas e químicas, quanto os ensaios ecotoxicológicos.

Considerando que a atividade de dragagem é sujeita ao licenciamento ambiental de acordo com a Resolução CONAMA 237/97, que considera a dragagem como uma atividade poluidora e/ou com potencial de degradação ambiental, tornou-se assim necessário, o estudo de impacto ambiental e respectivo relatório de impacto ambiental (EIA/RIMA) da atividade de dragagem de aprofundamento do canal de navegação do Porto de Santos.

As informações apresentadas neste trabalho são parte integrante do Estudo de Impacto Ambiental – EIA apresentado ao IBAMA durante o processo de licenciamento ambiental para o aprofundamento do canal do Porto de Santos. 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 do presente estudo é verificar a correlação existente entre a granulometria das amostras de sedimento do canal de navegação do Porto de Santos, no trecho Torre Grande – Alemoa, com a concentração de metais e arsênio quantificada nessas amostras e, além disso, avaliar a correlação dessas concentrações com o resultado dos ensaios ecotoxicológicos realizados para as mesmas amostras com os organismos-teste *Lytechinus variegatus* e *Tiburionella viscana*.

MATERIAIS E MÉTODOS

No presente estudo foram analisadas 26 amostras de sedimentos superficiais coletadas no canal de navegação do Porto de Santos entre a Torre Grande e a Alemoa no período de 09/10/2006 a 20/08/2007. Essas amostragens foram realizadas para o diagnóstico da qualidade do sedimento a ser dragado para o estudo de impacto ambiental (EIA) da dragagem de aprofundamento do canal de navegação do Porto de Santos.

A amostragem foi realizada com auxílio de uma draga *Van Veen*, com capacidade de coleta de aproximadamente 20 cm de profundidade, onde uma amostra composta por 03 lançamentos foi obtida e homogeneizada em uma bandeja de plástico com pás de teflon e posteriormente acondicionada em frascos de vidro ou plásticos, previamente limpos, conforme o parâmetro a ser analisado. Os frascos foram mantidos em caixas térmicas com gelo desde o momento da coleta até envio ao laboratório.

No referido EIA, foram realizadas medições *in situ* dos parâmetros físico-químicos (pH e E_H), análises laboratoriais que contemplaram todos os parâmetros contidos na Resolução CONAMA 344/04 e ensaios ecotoxicológicos com os organismos-teste *Lytechinus variegatus* (ensaio crônico) e *Tiburonella viscana* (ensaio agudo). O presente estudo analisou somente os resultados de arsênio, metais (cádmio, chumbo, cromo, cobre, níquel, zinco, mercúrio), granulometria (somatória de argila e silte e somatória de areias) e dos ensaios ecotoxicológicos (ensaio agudo com *Tiburonella viscana* e ensaio crônico com *Lytechinus variegatus*) obtidos para as amostras de sedimento coletadas no trecho Torre Grande até Alemoa no canal de navegação do Porto de Santos. As análises granulométricas foram realizadas de acordo com a norma ABNT NBR 7181 e o método de análise seguido para os metais e semi-metal foi EPA 6010.

Os resultados obtidos foram comparados com os valores orientadores estabelecidos pela Resolução CONAMA 344/04, que “*Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências*”. Os valores orientadores da referida Resolução são apresentados em 2 níveis:

Nível 1: limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota.

Nível 2: limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota.

Para integração dos dados foi utilizada uma matriz de correlação (coeficiente de correlação de Pearson (r)), com índice de significância estatística $p < 0,05$. Os testes foram executados com auxílio do software estatístico Bioestat 5.0 (AYRES et al, 2007). A classificação da correlação adotada foi a proposta por Santos (2007).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta a correlação existente entre a somatória das frações granulométricas finas (silte e argila) e grossas (areias) com o semi-metal (As) e os metais (Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Hg) quantificados nas amostras de sedimentos do canal de navegação do Porto de Santos.

Tabela 1: Correlação granulometria versus metais e semi-metal (As) quantificados nas amostras de sedimento.

Semi-metal e Metais (mg/Kg)	SOMA SILTE E ARGILA (%)		SOMA AREIAS (%)	
	Correlação*	p	Correlação*	p
Arsênio	0.6149	0.0008	-0.5806	0.0019
Cádmio	0.3979	0.0440	-0.4473	0.0219
Chumbo	0.5353	0.0048	-0.5057	0.0084
Cromo	0.5327	0.0051	-0.5169	0.0068
Cobre	0.6571	0.0003	-0.6265	0.0006
Níquel	0.5941	0.0014	-0.5772	0.0020
Zinco	0.5707	0.0023	-0.5456	0.0039
Mercúrio	0.3854	0.0518	-0.3597	0.0710

Legenda:

Classificação da correlação	Coefficiente de correlação (r)
Moderada positiva	$0,5 \leq r < 0,8$
Fraca positiva	$0,1 \leq r < 0,5$
Fraca negativa	$-0,5 < r \leq -0,1$
Moderada negativa	$-0,8 < r \leq -0,5$

* As correlações são significativas se $p < 0,05$

Como pode ser observado, existe uma correlação moderada entre a somatória das frações granulométricas finas (silte e argila) com As e com os metais quantificados nas amostras de sedimento, com exceção do cádmio e do mercúrio, cuja correlação não foi significativa ($p > 0,05$). Já para as frações granulométricas grossas (areias) pode-se observar uma correlação moderada negativa com As e metais, com exceção de Cd e Hg, corroborando a tendência dos metais ficarem adsorvidos nas frações mais finas do sedimento.

Segundo Mudroch e Macknight (1997),

muitos estudos sobre a correlação de metais e o tamanho da partícula dos sedimentos sugerem que usualmente partículas mais finas contêm concentrações mais elevadas de metais, e que a principal porção de metais está incorporada na fração silte e argila.

A Tabela 2 apresenta a análise de correlação realizada entre as concentrações de semi-metal e metais quantificados nas amostras de sedimentos coletados no canal de navegação do Porto de Santos e os resultados dos ensaios ecotoxicológicos obtido para as mesmas amostras.

Tabela 2: Correlação metais e semi-metal (As) quantificados nas amostras de sedimento versus ensaios ecotoxicológicos com os organismos *T. viscana* e *L. variegatus*.

Metais e Semi-metal (mg/Kg)	<i>Tiburonella viscana</i> (% Mortalidade)		<i>Lytechinus variegatus</i> (% Pluteus anormais)	
	Correlação	p	Correlação	p
Arsênio	0.3839	0.0528	0.2732	0.1768
Cádmio	0.0118	0.9544	-0.0100	0.9613
Chumbo	0.3066	0.1276	0.2142	0.2934
Cromo	0.2422	0.2332	0.2435	0.2306
Cobre	0.1540	0.4524	0.2402	0.2371
Níquel	0.1658	0.4184	0.1628	0.4268
Zinco	0.1885	0.3565	0.2043	0.3168
Mercúrio	0.2881	0.1534	0.1851	0.3653

Classificação da Correlação	Coefficiente de correlação (r)
Fraca positiva	$0,1 \leq r < 0,5$
Ínfima positiva	$0 < r < 0,1$
Ínfima negativa	$-0,1 < r < 0$

Dentre as análises químicas realizadas nas 26 amostras de sedimentos superficiais coletadas ao longo do canal de navegação do Porto de Santos, foram quantificadas concentrações de: arsênio (21 amostras), cobre (1 amostra), níquel (1 amostra), zinco (1 amostra) e mercúrio (1 amostra) acima do nível 1 da Resolução CONAMA 344/04; e em 1 das amostras foi quantificada concentração de mercúrio acima do nível 2 da referida Resolução. Já o cádmio ocorreu em todas as amostras em concentrações inferiores aos limites de quantificação do método analítico.

Apesar da quantificação de metais e arsênio nas amostras, como citado acima, não foi observada correlação significativa com as porcentagens de: mortalidade do organismo *Tiburonella viscana* (teste agudo) e pluteus

anormais do organismo *Lytechinus variegatus* (Teste crônico) para nenhum dos elementos analisados ($p > 0,05$). Provavelmente as concentrações de metais quantificadas nas amostras não estavam disponíveis para a biota aquática, devido a sua forte ligação com a fração de finos do sedimento, não se relacionando diretamente a mortalidade e/ou desenvolvimento dos organismos testados. Esse fato demonstra a importância de outros métodos de avaliação de qualidade do sedimento em análises ambientais em conjunto com análises químicas, as quais quantificam a presença de contaminantes, mas sozinha, não apresenta a biodisponibilidade dos mesmos à biota.

CONCLUSÕES

Através das análises de correlação entre o semi-metal (As) e os metais (Cd, Pb, Cr, Cu,

Ni, Zn, Hg) e a granulometria do sedimento, pode-se concluir que existe uma correlação positiva para a presença de As e metais nas frações mais finas (silte e argila) do sedimento e o contrário disso, uma correlação negativa para presença de As e metais nas frações mais grossas (areias) do sedimento. Cádmio e mercúrio não apresentaram uma correlação significativa com a granulometria. Apesar da maioria das amostras encontradas no canal de navegação do Porto de Santos apresentarem concentrações de As e metais em todas as amostras, não podemos correlacionar esses dados diretamente com os resultados obtidos nos ensaios ecotoxicológicos. Provavelmente as concentrações de metais quantificadas nas amostras de sedimento do canal não estavam biodisponíveis para a biota, não afetando, portanto, diretamente na mortalidade e/ou desenvolvimento dos organismos testados.

APOIO/AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem a Companhia Docas do Estado de São Paulo (CODESP) pela disponibilização dos dados para a realização de testes estatísticos e publicação deste estudo.

REFERÊNCIAS

- ALVAREZ-GUERRA, M.; VIGURI, J.R.; CASADO-MARTÍNEZ, M.C.; DELVALLS, T.A. (2007). Sediment quality assessment and dredged material management in Spain: Part II, Analysis of action levels for dredged material management and application to the Bay of Ca'diz. *Integrated Environmental Assessment and Management*. v.3, n.4, p.539-551.
- AYRES, M.; AYRES Jr., M.; AYRES, D.L.; SANTOS, A.A.S. (2007). Bioestat 5.0 – Aplicações estatísticas nas áreas das ciências bio-médicas. Disponível em <<http://biocistron.blogspot.com/search/label/Bioestatística>> Acesso em 02/01/2011.
- CESAR, A. (2003). Análises ecotoxicológicas integrado de la contaminación marina em los sedimentos de la costa de Murcia: el caso de Portmán, sudeste España. 253f. Tese (Doutorado) - Universidade de Murcia, Espanha, 2003.
- COSTA, C.R.; OLIVI, P.; BOTTA, C.M.R.; ESPINDOLA, E.L.G. (2008). A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*, v.31, n.7, p.1820-1830.
- DIEGUES, A. C. (1987). Conservação e desenvolvimento sustentado de ecossistemas litorâneos no Brasil, 1987, pp. 196-243. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA: síntese dos conhecimentos. *Anais*, 3 v., ACIESP, São Paulo, 363p.
- MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S.D. (1997). *Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling*. CRC Press, Second edition.
- NIPPER, M.G.; GREENSTEIN, D.J.; BAY, S.M. (1989). Short- and Long-term sediment toxicity test methods with the amphipod *Grandidierella japonica*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.8, p.1191-1200.
- PASCHOAL, C.M.R.B. (2002). Avaliação Ecotoxicológica de sedimentos em reservatórios da bacia do rio Tietê, SP, com ênfase na aplicação do estudo de AIT – Avaliação e identificação da toxicidade. 145f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2002.
- SANTOS, C. 2007. Estatística Descritiva - Manual de Auto-aprendizagem, Lisboa, Edições Sílabo.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). (1999). Introduction to contaminated sediments. EPA-823-F-99-006.