

# **AVALIAÇÃO DOS TEORES BIODISPONÍVEIS DE Cd, Pb, Ni e Zn EM SEDIMENTOS DA REGIÃO DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE CANANÉIA-IGUAPE (SP), UTILIZANDO A TÉCNICA ICP OES**

**Eduardo P. Amorim<sup>1</sup>, Déborah I.T. Favaro<sup>1</sup>, Elisabete S. Braga<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> 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](mailto:ducamorim@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> Laboratório de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos – LABNUT, Instituto Oceanográfico – USP, Praça do Oceanográfico, 191, São Paulo, SP, 05508-120, [edsbraga@usp.br](mailto:edsbraga@usp.br)

## **RESUMO**

O complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape é considerado como Área de Proteção Ambiental (APA) e, em 1999, recebeu o título de Patrimônio da Humanidade pela UNESCO. No entanto, a região do Vale do Ribeira, como um todo, foi palco de intensa atividade de mineração e o refino de metais, até 1996, quando as últimas minas de chumbo foram fechadas, deixando importante passivo ambiental. Essa região abrigou várias minas de chumbo, zinco e prata, que estiveram em atividade de 1945 a 1995. Devido à influência antrópica, torna-se necessária a avaliação dos teores de poluentes 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, Cananéia-Iguape

## **ABSTRACT**

The complex estuarine of Cananeia-Iguape is consider as Environment Protected Area, and in 1999, received by UNESCO the title of the Patrimony of the Humanity. However, the Vale do Ribeira region, was affected by intense mining activities and metals refine, even 1996, when the last mines of Lead, Zinc and Silver, with they had functioned from 1945 to 1995 was closed. 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, heavy metals, ICP OES, Cananeia-Iguape

## **INTRODUÇÃO**

A análise de sedimentos representa uma importante ferramenta para a avaliação do impacto ambiental, devido ao fato que sua análise fornece informações relevantes sobre a contribuição antrópica. 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 às atividades antrópicas.

CUNHA (2003) estudando a região, concluiu que embora as atividades de mineração e metalurgia tenham cessado em 1996, as populações dessa região ainda convivem com várias fontes de contaminação ambiental, em especial o chumbo e o arsênio, tipicamente originados da atividade de extração, beneficiamento e refino mineral. As emissões de metais para a atmosfera, durante décadas de funcionamento da refinaria, e a subsequente deposição de particulados, foram responsáveis pela contaminação de solos e sedimentos nessa região. O presente estudo teve por objetivo avaliar as concentrações biodisponíveis dos metais Cd, Pb, Ni e Zn em amostras de sedimentos superficiais coletados em diferentes pontos no estuário de Cananéia, pela técnica de ICP OES.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Amostragem, preparação e digestão das amostras

Vinte e seis amostras de sedimento foram coletadas em 13 pontos de coleta (CV0501 a CV0513) no verão de 2005 e no inverno de 2005 (CI0501 a CI0513), utilizando um amostrador van Veen em aço inox (Figura 1). 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 HNO<sub>3</sub>(conc), realizada de acordo com o método EPA 3051 (EPA), em forno microondas.

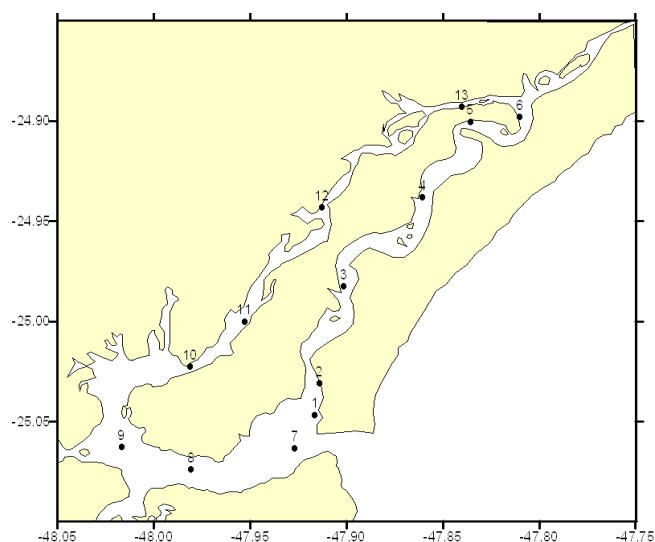


Figura 1 – Localização dos pontos de amostragem, Cananéia-Iguape, São Paulo

## 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 certificados 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 ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) 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), observa-se que nenhum dos parâmetros analisados excedeu os limites máximos estabelecidos.

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

Parâmetros	CV0501	CV0502	CV0503	CV0504	CV0505	CV0506	CV0507
Cádmio	N.D.	0,20	0,15	0,18	N.D.	0,12	N.D.
Chumbo	2,93	2,42	7,54	29,21	10,50	2,34	2,06
Níquel	1,13	1,75	3,10	14,27	2,37	N.D.	1,17
Zinco	13,08	8,96	14,72	57,73	12,37	3,02	7,04

Parâmetros	CV0508	CV0509	CV0510	CV0511	CV0512	CV0513
Cádmio	0,18	0,25	0,11	0,17	N.D.	N.D.
Chumbo	5,40	13,12	3,42	5,64	5,94	3,18
Níquel	3,80	14,75	1,29	5,14	1,92	N.D.
Zinco	17,98	50,59	9,05	19,03	14,08	4,72

Tabela 2- Resultados obtidos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para os metais analisados: Inverno 2005

Parâmetros	CI0501	CI0502	CI0503	CI0504	CI0505	CI0506	CI0507
Cádmio	N.D.	0,13	N.D.	0,15	N.D.	N.D.	N.D.
Chumbo	2,44	6,57	6,18	30,85	13,43	2,40	2,59
Níquel	N.D.	4,00	3,64	15,60	3,66	N.D.	N.D.
Zinco	4,31	15,04	14,23	60,62	16,59	2,40	4,03

Parâmetros	CI0508	CI0509	CI0510	CI05 011	CI05 012	CI05 013	TEL	PEL
Cádmio	N.D.	0,27	N.D.	0,13	N.D.	N.D.	0,6	3,5
Chumbo	4,90	13,40	2,61	7,85	2,84	2,63	35	91,3
Níquel	4,35	11,01	1,74	7,11	2,12	N.D.	18	35,9
Zinco	18,90	43,29	9,07	29,02	8,37	3,17	123	315

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

## **CONCLUSÃO**

O início de um programa de monitoramento em amostras de sedimentos na região de Cananéia ocorreu, mostrando o baixo grau de impacto ambiental nesta região em relação aos metais Cd, Pb, Ni e Zn. A princípio, os valores obtidos podem ser considerados indicadores do *background* da região.

## **REFERÊNCIAS**

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

CUNHA, F.G. 2003. Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira nos Estados de São Paulo e Paraná. Tese de doutorado, Departamento de Geologia e recursos Naturais, UNICAMP.

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