

Poster 35

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS CONTAMINANTES Cd, Hg e Pb EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO RIO CUBATÃO, ESTADO DE SÃO PAULODEBORAH I.T. FAVARO¹, VANESSA G. GARCIA², SUELI I. BORRELY²¹Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons/Centro do Reator de Pesquisa (LAN/CRPq)²Centro de Tecnologia das Radiações (CTR)Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN - SP, Av. Prof. Lineu Prestes 2242,
São Paulo, CEP 05508-000

defavaro@ipen.br

INTRODUÇÃO

No estado de São Paulo, um dos corpos hídricos mais afetados pelo lançamento indiscriminado de efluentes industriais e domésticos é a Bacia do Rio Cubatão. O rio Cubatão, ao longo dos anos, vem sendo utilizado como um receptor de efluentes sem o devido tratamento, apesar de todos os esforços já implementados em gestão ambiental. [1] A cidade de Cubatão coleta apenas 36% de esgoto e trata aproximadamente 70% com eficiência. [2] Carmo & Silva [3] destacam que a intensa poluição industrial e as atividades decorrentes de habitações irregulares, ao longo destas décadas, foram fatores que contribuíram para a degradação dos corpos d' água, da atmosfera e da vegetação em Cubatão.

Um monitoramento no rio Cubatão detectou altos níveis de substâncias tóxicas nos sedimentos do rio, sendo parcialmente liberadas do sedimento para a coluna d' água, causando efeito agudo para os organismos desses locais. [4] A Bacia do Rio Cubatão aparece no espaço temporal como uma das áreas de maior concentração de mercúrio e outros compostos nos sedimentos, ultrapassando o limite máximo estabelecido (PEL). Este local é receptor direto dos efluentes industriais e a atividade das marés influencia na dispersão dos poluentes ao longo da bacia. [5]

A Bacia do Rio Cubatão está localizada entre a Grande São Paulo e a Baixada Santista, com área de 177 km², aproximadamente. O rio Cubatão é o principal da região, abastecendo as cidades de Cubatão, Santos, São Vicente e parte dos municípios de Praia Grande e Guarujá, sendo responsável por cerca de 80% do abastecimento da Baixada Santista, juntamente com o rio Pilões.

Dois tipos de rios são predominantes em Cubatão, no primeiro as nascentes encontram-se na Serra do Mar e planalto, formando rios de planície, sendo responsáveis pela grande sedimentação fluvial que dificulta o escoamento das águas, ocasionando a formação de meandros e furados no interior dos manguezais. Um exemplo desse tipo de rio é o rio Cubatão. O segundo representa os de pequeno curso, na planície costeira. Esses rios integram, juntamente com o trecho final dos rios Cubatão e Mogi, a complexa trama de canais de maré que forma a região estuarina da Baixada Santista. Fazem parte da Bacia do rio Cubatão os rios: Cubatão, Mogi, Perequê, Perdido, Mãe Maria, Pilões, Rios das Pedras e também rios típicos de canais de marés: Casqueiro, Cascalho, Santana e Paranhos. [2,6] Diante destes aspectos, o monitoramento das águas do Rio Cubatão e seus afluentes torna possível ações para que os descartes de efluentes industriais e domésticos sejam controlados adequadamente. O presente estudo teve por objetivo a avaliação da concentração dos contaminantes Cd, Hg e Pb em sedimentos do Rio Cubatão, além de outros dois locais aparentemente menos impactados que são os Rios Pilões e Perequê.

OBJETIVO

O objetivo do presente estudo foi avaliar a concentração dos contaminantes Cd, Hg e Pb em sedimentos ao longo do rio Cubatão, utilizando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica

(AAS) com Atomização por Forno de Grafite (GF AAS) (Cd e Pb) e com geração de vapor frio (Hg). Os resultados obtidos foram comparados aos limites estabelecidos pela legislação CONAMA (2012) [7] para contaminantes em sedimentos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta e preparação das amostras sedimentos

No presente estudo, foram analisados nove locais na Bacia do Rio Cubatão, sete destes no Rio Cubatão e dois em seus afluentes (Perequê e Pilões). A coleta de sedimento só foi possível em seis pontos (P0, P2, P4, P5, PE e PI), pois P1 e P3 por serem canais de fuga possuem fundo apenas com pedras e em P6, a presença de sedimento não foi significativa para possível coleta. A Tabela 1 apresenta a descrição e localização dos pontos de amostragem.

Tabela 1 - Descrição e referenciais dos locais de amostragem

Pontos de amostragem	Latitude	Longitude	Descrição do local de amostragem
0	S23°54'53,3"	WO 46°29'43,8"	Ponte suspensa sobre o rio Cubatão – Estr. Caminhos dos Pilões, limites do Pq Ecológico Itutinga Pilões.
1	S23°52'46,9"	WO 46°26'48,6"	Ponte - Canal de Fuga II da Usina Hidroelétrica Henry Borden.
2	S23°52'50,3"	WO 46°26'48,1"	Ponte de Ferro, próxima a ETA Cubatão.
3	S23°52'47,2"	WO 46°26'54,5"	Ponte - Canal de Fuga I da Usina Hidroelétrica Henry Borden (EMAE).
4	S23°52'45,8"	WO 46°25'19,2"	Ponte Rio Cubatão - Centro do município, próximo ao Hospital Ana Costa e a jusante da CBE – Cia Bras. de Estireno.
5	S23°52'39,5"	WO 46°24'43,1"	Rio Cubatão em frente da salina da Carbocloro S.A. Ind. Quím.
6	S23°52'49,4"	WO 46°25'36,7"	Pte Rod. Cônego Domenico Rongoni, km 265, jusante RBPC – Ref. Pres. Rodrigues Bernardes e a Fosfertil - Fertilizantes Fosfatados S.A.
PI	S23°54'27,1"	WO 46°29'31,6"	Ponto no Rio Pilões - Parque Itutinga Pilões.
PE	S23°52'00,7"	WO 46°25'05,8"	Ponto no Rio Perequê – a jusante do Pq Ecológico Perequê.

As amostras de sedimento foram coletadas com equipamento “van Veen” e acondicionadas em sacos plásticos. Os sedimentos foram secos a 40°C em estufa ventilada, posteriormente peneirados em malha de 2 mm, moídas em almofariz de ágata e peneiradas novamente (peneira de 200 mesh).

Determinação dos contaminantes por AAS (GF AAS e CV AAS)

Determinação de Cd e Pb

As amostras e os materiais de referência analisados por GF AAS foram previamente submetidos à digestão ácida assistida por microondas, método USEPA SW-846 3051^a. [8] Os materiais de referência (MR) utilizados para a verificação da precisão e da exatidão dos métodos analíticos foram SS-1 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) e SS-2 *Contaminated Soil* (EnviroMAT). A leitura das amostras foi feita no equipamento de AAnalyst 800, Perkin Elmer, do Laboratório de Absorção Atômica do LAN/IPEN-SP.

Determinação de Hg total

Cerca de 500 mg de cada amostra e cerca de 250 mg de cada material de referência foram pesados diretamente nos tubos de digestão, adicionaram-se 4 mL de HNO₃ conc P.A. e 2 mL de H₂SO₄ conc P.A. Em seguida, adicionou-se 1 mL de H₂O₂ 20% (v/v), gota a gota. Os tubos foram fechados e deixados durante a noite para reação. Na manhã seguinte as amostras foram colocadas em bloco digestor (TECNAL) a 90°C, por 3 horas. Após o resfriamento dos tubos, completou-se o volume para 50 mL com água ultrapura Milli-Q. A leitura foi feita no equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio do LAN/IPEN, Perkin Elmer, FIMS 100 (*Flow Injection Mercury System*), para quantificação do Hg total.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises dos materiais de referência SS-1 e SS-2 apresentaram valores de concentração dentro do intervalo de aceitação fornecido pelo fabricante, comprovando a precisão e a exatidão dos métodos analíticos. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para os contaminantes nas amostras de sedimento do Rio Cubatão, pela técnica de GF AAS e CV AAS e os valores máximos estabelecidos pela resolução CONAMA 454/12 [7].

TABELA 2. Resultados obtidos (mg kg⁻¹) para Cd, Pb e Hg para as amostras de sedimento do Rio Cubatão coletados na 2ª campanha (concentração ± desvio padrão)

Pontos	P0	P2	P4	P5	PE	PI	CONAMA 454-1 (doce)	CONAMA 454-2 (doce)	CONAMA 454-1 (salina/salobra)	CONAMA 454-2 (sal/salobra)
Cd	0,052± 0,002	0,070 ±0,009	0,094 ±0,002	0,107 ±0,002	0,085 ±0,001	0,097 ± 0,004	0,6	3,5	1,2	7,2
Pb	8,9 ± 0,1	31,1 ± 0,2	15,32 ± 0,06	10,25 ± 0,04	11,87 ± 0,07	16,00 ± 0,06	35	91,3	46,7	218
Hg	0,023± 0,001	0,068± 0,008	0,070± 0,004	0,063± 0,007	0,030± 0,001	0,072 ± 0,001	0,17	0,486	0,3	1,0

Comparando-se os resultados obtidos com os valores máximos estabelecidos pela Resolução CONAMA 454/12 [7], níveis 1 e 2 para contaminantes em sedimentos, verificou-se que os valores encontrados foram inferiores aos limites permissíveis. Ainda pode-se observar que a maior concentração de Cd foi encontrada no P5, a de Pb foi o ponto P2 e a de Hg, o PI (rio Pilões).

César *et al.* [9] em avaliação do sedimento do sistema estuarino de Santos e São Vicente, encontraram valores para Cu, Pb e Zn, que ultrapassaram os limites permitidos pela legislação CONAMA 344/04 [10]. Luiz-Silva *et al.* [11] em estudo com sedimento do sistema estuarino de Santos-Cubatão encontraram concentrações elevadas de metais e metalóides nos sedimentos de superfície, principalmente de Hg nos sedimentos do Rio Cubatão, com variação de 1,57 ± 1,73 mg kg⁻¹. De acordo com Lamparelli *et al.* [12], o estuário é afetado diretamente pelo Rio Cubatão, que recebe grande parte dos efluentes do complexo industrial de Cubatão. As dragagens do canal do porto, efluentes domésticos e lixões também contribuem para a poluição da Baía do Rio Cubatão e, conseqüentemente, do sistema estuarino. [5].

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para os contaminantes Cd, Hg e Pb mostraram que as amostras de sedimento dos pontos P5 (rio Cubatão) e PI (rio Pilões) apresentaram-se as mais contaminadas para os metais avaliados. Porém, em nenhum dos pontos avaliados, os valores de concentração

ultrapassaram os limites do CONAMA 454. Comparando-se esses valores com estudos anteriores, verificou-se que está ocorrendo uma melhora na qualidade dos sedimentos da bacia do rio Cubatão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Garcia, V.S.G. **Avaliação da toxicidade em água e sedimento do rio Cubatão-SP**. 113p. (Dissertação de Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, 2012.
- [2] Ferreira C.C., Torres, F.R., Borges, W.R. **Cubatão: Caminhos da história**. Cubatão, SP: Ed. do Autor, 2008
- [3] Carmo, R.L., Silva, C.A.M. Gestão da água na Baixada Santista (São Paulo): temas e conflitos em um contexto metropolitano. In: *Dinâmica populacional e mudança ambiental: cenários para o desenvolvimento brasileiro*. Campinas. Nucleo de Estudos de População – NEPO/Unicamp, 2007.
- [4] CETESB. **Avaliação da Toxicidade de águas e sedimentos dos rios da região de Cubatão**. São Paulo:CETESB, Relatório Técnico, 10p., 1983.
- [5] Gomes, V.P., Amaral, C., Junior, L.C.G.N., Cesar, A., Abessa, D.M.S. Avaliação da contaminação por mercúrio nos sedimentos do estuário de Santos-SP, Brasil. *Revista Ceciliana*, v.1, n.2, p. 29-33, 2009.
- [6] No milênio. Disponível em [HTTP://www.novomilenio.inf.br/](http://www.novomilenio.inf.br/). Acesso em 29/11/2011.
- [7] CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, Resolução CONAMA n.º 454, de 01 de novembro de 2012.
- [8] USEPA – United States Environmental Protection Agency, Method SW-846 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, Revision 1, February 2007.
- [9] César A., Pereira, C.D.S., Santos, A.R., Abessa, D.M.S., Fernandez, N., Choueri, R.B., Delvals, T.A. Ecotoxicological assessment of sediments from the Santos and São Vicente estuarine system-Brazil. *Brz. J. Oceanography*, v.54, n.1, p. 55-63, 2006.
- [10] CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, Resolução CONAMA n.º 344, de 25 de março de 2004.
- [11] Luiz-Silva, W.L; Matos, R.H.R.; Kristosch, G.C, Machado, W. Variabilidade Espacial e Sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Quim. Nova*, v. 29, n. 2, p. 256-263, 2006.
- [12] Lamparelli, M.C., Costa, M.P., Prosperi, V.A., Bevilacqua, J.E., Araujo, R.P., Eysink, G.G.L., Pompéia, S. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. Relatório Técnico CETESB, SP, 2001.