

**UNIVERSIDADE CATÓLICA DE SANTOS**

**Mestrado em Saúde Coletiva**

**AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO  
POR METAIS PESADOS EM AMOSTRAS DE  
SEDIMENTOS DA REGIÃO ESTUARINA DE  
SANTOS E CUBATÃO – SP.**

**Maria Carolina Stephan**

SANTOS  
2007

**UNIVERSIDADE CATÓLICA DE SANTOS**

**Mestrado em Saúde Coletiva**

**AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO  
POR METAIS PESADOS EM AMOSTRAS DE  
SEDIMENTOS DA REGIÃO ESTUARINA DE  
SANTOS E CUBATÃO – SP.**

**Maria Carolina Stephan**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em saúde Coletiva da Universidade Católica de Santos, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Saúde Coletiva.

Área de Concentração: Meio Ambiente e Saúde.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Paulo Geraldo

SANTOS  
2007

**Dados Internacionais de Catalogação**

**Sistema de Bibliotecas da Universidade Católica de Santos - UNISANTOS**

**SibiU**

S775a *Stephan, Maria Carolina*

**Avaliação dos níveis de contaminação por metais pesados em amostras de sedimentos da região estuarina de Santos e Cubatão - SP. / Maria Carolina – Santos:**

[s.n.] 2007.

65 f. ; 30 cm (Dissertação de Mestrado – Universidade Católica de Santos, Programa de Mestrado em Saúde Coletiva).

I. Stephan, Maria Carolina. II. Título.

CDU 614(043.3)

MARIA CAROLINA STEPHAN

AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM  
AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DA REGIÃO ESTUARINA DE SANTOS E  
CUBATÃO – SP.

Dissertação apresentada à  
Universidade Católica de  
Santos, como parte dos  
requisitos para obtenção do  
título de Mestre em Saúde  
Coletiva – Linha de Pesquisa:  
meio ambiente e saúde.

Aprovada em: \_\_ / \_\_ / \_\_

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.

\_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

**UNIVERSIDADE CATÓLICA DE SANTOS**

**COORDENAÇÃO GERAL DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SAÚDE COLETIVA**

**COORDENADORA GERAL DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA:**

**Profa. Dra. Úrsula Margarida Karsch.**

**COORDENADORA DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SAÚDE  
COLETIVA:**

**Profa. Dra. Rosa Maria Ferreiro Pinto.**

Trabalho realizado com o apoio de:

- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior – CAPES, pela Bolsa de Demanda Pessoal.

- Instituto de Pesquisa Científica da  
Universidade Católica de Santos - IPECI.

*À minha família,*

*o bem mais precioso da minha vida!*

*Com todo o meu amor...*

*é a vocês que eu dedico este trabalho!*

*"Sonho que se sonha só  
É só um sonho que se sonha só  
Mas sonho que se sonha junto é realidade."*

*Raul Seixas.*

A Deus	pela companhia nas veredas tortuosas
Prof. Antonio Giffoni	pela regra de ouro: a justa medida
Profa. Denise Martin	pelos pontos e vírgulas no lugar
Dulce dos Santos Machado	por torcer sempre mesmo quando o jogo parecia perdido
Profa. Eliane Marta Quimones	pela discussão fecunda
Elita Cezar Argemom	pelas grandes dores que passamos
Fabiana H.Santos	pelo bom humor e pelas "picuinhas"
Fábio Vaiano	pela nitidez (dura, mas tão preciosa...)
Filipe Lima	pelo amor incondicional
Luís Otávio M.Lemos	por não me deixar desistir
Prof. Luiz Paulo Geraldo	pelo reencontro no momento exato
Prof. Luiz Alberto A.Pereira	pelo aprendizado diário
Maria Lúcia Machado	pela ajuda quando eu estava distante
Paulo Sérgio Stephan	pela ternura fraterna
Profa. Rosa Maria F.Pinto	pelo apoio financeiro
Prof. Sérgio B.Andreoli	pela credibilidade e confiança





*não é possível sobreviver  
somente com o dinheiro?*

*(Anônimo).*

**AValiação dos níveis de contaminação por metais pesados em  
amostras de sedimentos da região estuarina de Santos e  
Cubatão – SP.**

Autora: MARIA CAROLINA STEPHAN

Orientador: Prof. Dr. LUIZ PAULO GERALDO

**RESUMO**

A proposta deste trabalho consistiu em avaliar de forma quantitativa o nível de contaminação, por cádmio e chumbo, nos sedimentos da região estuarina de Santos e Cubatão. As amostras foram coletadas em locais próximos às áreas consideradas como contaminadas pela CETESB (2001), nos municípios de Santos e Cubatão. Como controle, foram também analisados sedimentos amostrados no município de Bertioga. Após um tratamento químico adequado das amostras que incluiu a secagem, moagem e digestão com água régia (1 HNO<sub>3</sub> : 3 HCl) em um bloco digestor, os teores de cádmio e chumbo foram determinados utilizando-se a técnica da espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Os resultados obtidos foram avaliados em termos dos limites máximos recomendados por organismos internacionais e comparados com valores divulgados na literatura, para sedimentos coletados em áreas com diferentes níveis de poluição. Verifica-se pelos resultados deste trabalho que a região estuarina de Santos e Cubatão – SP possui níveis de cádmio e chumbo capazes de acarretar efeitos adversos sobre os seus ecossistemas, podendo assim, representar um risco potencial para a saúde da população local.

Palavras-chave: sedimentos; estuário; metais pesados; cádmio; chumbo; espectrometria de absorção atômica.

EVALUATION OF THE CONTAMINATION LEVEL BY HEAVY METALS IN  
SEDIMENT SAMPLES OF THE ESTUARINE REGION FROM SANTOS AND  
CUBATÃO – SP.

Author: MARIA CAROLINA STEPHAN

Supervisor: Prof. Dr. LUIZ PAULO GERALDO

## ABSTRACT

The aim of this work was quantitatively to evaluate the contamination level, by cadmium and lead, in the sediment samples of the estuarine region from Santos and Cubatão. The samples were collected at places near to the areas considered as contaminated by CETESB (2001), at Santos and Cubatão provinces. As control, sediment samples from the province of Bertioga were also analysed. After an appropriate chemical treatment that included drying, grinding, and aquaregia (1 HNO<sub>3</sub> : 3 HCl) digestion in a digester block, the cadmium and lead content have been determined using the flame atomic absorption spectrometry technique (FAAS). The results were evaluated taking into account the maximum limits recommended by international organisms, and compared with those reported in the literature, for sediments samples collected at areas with different levels of pollution. By the present results it may be verified that the estuarine region of Santos and Cubatão – SP has cadmium and lead levels capable to produce adverse effects on its ecosystems and thus, representing a potential risk for the health of the local population.

Keywords: sediments; estuary; heavy metals; cadmium; lead; atomic absorption spectrometer.

## SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO .....	12
<b>1.1 Comportamento dos metais pesados no meio ambiente .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2 Efeitos toxicológicos dos metais pesados em seres humanos ....</b>	<b>15</b>
<b>1.2.1 Cádmio .....</b>	<b>16</b>
<b>1.2.2 Chumbo .....</b>	<b>22</b>
<b>1.3 Objetivos .....</b>	<b>32</b>
2. METODOLOGIA .....	33
<b>2.1 Etapas metodológicas .....</b>	<b>33</b>
<b>2.2 Caracterização da região em estudo .....</b>	<b>34</b>
<b>2.2.1 Clima da região em estudo .....</b>	<b>35</b>
<b>2.2.2 Geografia da região em estudo .....</b>	<b>35</b>
<b>2.2.3 Maré da região em estudo .....</b>	<b>35</b>
<b>2.2.4 Fontes Poluidoras em potencial .....</b>	<b>36</b>
<b>2.3 Material estudado: sedimentos .....</b>	<b>36</b>
<b>2.4 Pontos de coleta de amostras .....</b>	<b>37</b>
<b>2.4.1 Procedimento para coleta de amostras de sedimento .....</b>	<b>38</b>
<b>2.5 Metodologia para análise das amostras de sedimento .....</b>	<b>39</b>
<b>2.5.1 Espectrofotômetro de absorção atômica por chama Perkin Elmer Analyst 100 .....</b>	<b>40</b>
3 RESULTADOS .....	42
<b>3.1 Análise estatística dos dados .....</b>	<b>44</b>
<b>3.2 Valores de referência para os teores de cádmio e chumbo .....</b>	<b>48</b>
4. DISCUSSÃO .....	51

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	57
6. CONCLUSÃO .....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	60

## **INTRODUÇÃO**

Considerando sua história evolutiva, o homem insurgiu-se como coletor utilizando-se de plantas para sua alimentação. Mais tarde, com a invenção do fogo e de instrumentos passou a caçador - coletor valendo-se também de animais para sua subsistência. Desde então ele tem atuado de forma transformadora e, muitas vezes predatória sobre a natureza. Com a escassez dos recursos naturais, o aumento populacional e de consumo, foi necessário buscar-se alternativas de subsistência, propiciando ao homem viver em grupos, e a criação das cidades.

Com sua população concentrada em pequenas áreas, as cidades sempre representaram o cenário ideal para o dispêndio dos mais variados produtos – desde alimentos até vestuário, e outros bens. A formação das cidades gerou um ambiente propício ao progresso cultural e tecnológico. Com ele estabeleceram-se, concomitantemente, os agravos ao meio ambiente, como a poluição das águas, ar, solos e a grande produção de lixo.

Os séculos XIX e XX evidenciados pela divisão social, novas técnicas de trabalho e aumento da produtividade apresentaram transformação do aspecto rural da sociedade, para um ambiente fundamentalmente urbano indicando um modelo de vida caracterizado por maior produção, maior consumo de energia, maior emissão de gases, acréscimo na geração de resíduos e, por conseguinte, a poluição ambiental. Como consequência ocorreu uma intensificação da degradação ambiental, dando origem aos estudos e às primeiras reações internacionais no sentido de se conseguir soluções para o controle, e a minimização desses danos ao ambiente.

A crescente degradação ambiental, marcadamente presente no final do século XX tem originado muitos questionamentos acerca dos problemas que a contaminação urbana poderia desencadear sobre a saúde da população. Nesse contexto, o aumento na quantidade, e variedade dos resíduos sólidos gerados pelas atividades domésticas, sociais e industriais emerge como um dos problemas prioritários da sociedade contemporânea (MUÑOZ, 2002).

A urbanização implantada no Brasil, própria dos países em desenvolvimento, caracterizou-se por uma intensa centralização espacial e um agressivo desenvolvimento urbano, sem planejamento, que não contemplou questões relativas à sustentabilidade do meio ambiente. Essa urbanização intensificou-se após a década de 50 com o aumento e expansão da indústria.

No Estado de São Paulo, os sistemas estuarinos de Santos e Cubatão representam um dos maiores exemplos brasileiros de degradação ambiental por poluição de origem industrial em ambientes costeiros, destacando-se as indústrias de base como siderúrgicas, petroquímicas e de fertilizantes, as contribuições do porto de Santos e municípios da região, com resíduos e esgotos. E, por fim, o quadro é ainda agravado pela disposição de resíduos sólidos industriais e domésticos em locais impróprios, além dos freqüentes acidentes com derramamento de óleo, e outras substâncias tóxicas nos cursos de águas, o que fez com que esses estuários se transformassem em grandes receptores de resíduos tóxicos (CETESB, 2001 e MUÑOZ, 2002).

Do ponto de vista social este trabalho visa apresentar novas informações sobre a contaminação ambiental por cádmio e chumbo da região em estudo, de forma a auxiliar na avaliação de possíveis riscos sociais da população. Segundo Lourenço e Landim (2005), o conhecimento prévio de áreas com altos índices de poluição pode ser uma ferramenta útil nos estudos que consideram a relação entre os agentes nocivos à saúde humana e o meio ambiente.

Em face à contemporaneidade da situação ambiental, o propósito fundamental deste trabalho científico é investigar os níveis de contaminação por metais pesados em sedimentos coletados, nos sistemas estuarinos de Santos e Cubatão. Esta pesquisa trata da contaminação ambiental por metais pesados em sedimentos, decorrentes tanto das atividades geoquímicas naturais, como das

possíveis contaminações por atividades antrópicas, sejam elas por rejeitos industriais, esgotos domésticos e/ou atividades de mineração, que são as principais fontes potenciais de poluição por metais pesados do meio ambiente em geral.

O trabalho foi estruturado em cinco capítulos: introdução, metodologia, resultados e discussão, considerações finais e conclusão.

Na introdução é apresentada a fundamentação teórica do tema abordando aspectos relacionados a contaminação ambiental. A contaminação por metais pesados é discutida a partir dos agravos decorrentes do comportamento destes metais no meio ambiente e pelos seus efeitos toxicológicos em seres humanos. O cádmio e o chumbo, que são os metais focalizados por este estudo foram escolhidos, em função da viabilidade de análise química e da importância para saúde coletiva. Ainda neste capítulo é feita uma descrição da evolução histórica e da situação atual do gerenciamento de poluentes no Brasil, com particular ênfase na realidade da região estuarina de Santos e Cubatão. Logo após, são apresentados os objetivos que nortearam o trabalho.

Em seguida é feita a descrição do percurso metodológico utilizado para amostragem, coleta, preparo e análise dos níveis de metais pesados nas amostras de sedimentos, e a infra-estrutura necessária para realização deste experimento é detalhada. Neste capítulo, a região estudada é caracterizada a partir da sua geomorfologia, clima e fontes poluidoras em potencial, bem como a validação da metodologia e a estrutura para análise dos resultados são comentadas.

Posteriormente, são apresentados os resultados obtidos nas medidas dos teores de metais pesados presentes nas amostras de sedimentos. Uma análise estatística foi efetuada para verificar a significância das diferenças encontradas nas áreas em estudo, quando comparadas aos resultados obtidos nas amostras procedentes da região de Bertioga, definida como local controle. Dando continuidade, é apresentada uma discussão fundamentada na comparação dos resultados obtidos com aqueles divulgados na literatura existente nessa área, ao nível mundial. Uma discussão também foi realizada à luz

de valores limites internacionalmente estabelecidos para as condições de contaminação em sedimentos.

Nas considerações finais, é apresentada uma avaliação deste estudo em sua amplitude, levando em conta as suas repercussões e as contribuições para as autoridades locais na formulação de políticas públicas que melhorem a qualidade de vida e a saúde pública na região.

No último capítulo são apresentadas as conclusões obtidas deste trabalho.

### **1.1 COMPORTAMENTO DOS METAIS PESADOS NO MEIO AMBIENTE**

Muitos autores têm estudado a contaminação por metais pesados em sedimentos de superfície de ambientes abrigados, como estuários, lagunas e bacias (HORTELLANI et al. 2005). O estudo de processos relacionados ao comportamento químico, transporte e acúmulo de poluentes, principalmente metais pesados em rios e estuários, apresenta relevância, não só para controle ambiental, mas também para o entendimento dos mecanismos geoquímicos que ocorrem nestes ambientes. Rejeitos industriais, esgotos domésticos, estruturas geoquímicas e atividades de mineração são as principais fontes potenciais de poluição por metais pesados do meio ambiente em geral. No ecossistema aquático, metais pesados têm recebido considerável atenção nos últimos anos, em virtude do seu acúmulo e do potencial risco toxicológico à biota local (KARADEDE e UNLU, 2000 e RIEUMONT et al., 2005).

Os leitos de rios têm sido reconhecidos como depósitos de metais pesados em ambientes aquáticos, contudo influências geoquímicas podem proporcionar um aumento considerável da concentração destes metais nas águas, constituindo-se desta maneira, também em um outro indicador importante do nível de poluição desses ecossistemas (ADEYEYE et al., 1996).

Apenas uma pequena fonte poluidora pode contaminar simultaneamente o solo, o ar e as águas exercendo danos relativos aos ecossistemas. A diligência dos metais pesados no solo, por exemplo, tem características próprias, com conseqüências além da propagação, também efeitos cumulativos e crônicos, tornando-se complexa a ação de despoluição (MUÑOZ,



2002 p.3).

## **1.2 EFEITOS TOXICOLÓGICOS DOS METAIS PESADOS EM SERES HUMANOS**

Os efeitos tóxicos dos metais pesados preocupam a comunidade científica, devido à sua relação com o aparecimento de uma cadeia de doenças carcinogênicas, e outros males nocivos à saúde. Dependendo do grau de exposição aos mesmos, quando em concentrações superiores às recomendadas pelos organismos de saúde, podem provocar danos aos sistemas nervoso central, hepático, renal, hematopoiético e esquelético.

Como um grupo de elementos químicos situados entre o cobre e o chumbo na tabela periódica, os metais pesados possuem pesos atômicos entre 63 e 200 (valores relativamente altos de pesos atômicos), e densidade superior a 4 g/cm<sup>3</sup>. Os mais pesquisados por ocasionar efeitos maléficos à saúde são: mercúrio, chumbo, cádmio, arsênio, cromo, manganês e zinco. Têm ocorrência em rochas, solos, ar, águas, alimentos em concentrações variadas, aparecendo também em áreas de rejeitos industriais, esgotos domésticos, biossólidos e em alguns agroquímicos.

Alguns elementos são essenciais para várias funções fisiológicas nos seres vivos, mas em altas concentrações tornam-se tóxicos e nocivos, como o ferro, cromo, cobre, zinco e manganês. Já outros, como arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio, não têm funções biológicas conhecidas e a contaminação por eles apresenta um amplo espectro de toxicidade, que envolve efeitos bioacumulativos neurotóxicos, hepatotóxicos, nefrotóxicos, teratogênicos, carcinogênicos ou mutagênicos representando assim, um risco potencial à saúde da população.

### **1.2.1 CÁDMIO**

O cádmio é um elemento químico de símbolo Cd, número atômico 48 (ou seja, 48 prótons e 48 elétrons), e massa atômica igual a 112,4 u (u = unidade de massa atômica). Está situado no grupo 12 (IIB) da classificação periódica dos

elementos, junto com o zinco e o mercúrio. À temperatura ambiente, o cádmio encontra-se no estado sólido; é um metal branco azulado, dúctil, maleável, macio com um brilho muito semelhante ao da prata, e similar ao zinco (VOGEL, 2002).

O quadro 1 sintetiza, as características principais físico-químicas do cádmio, apontando sua localização na tabela periódica, principais características gerais e propriedades físicas.

Tabela Periódica	
	Prata (Ag) <b>Cádmio (Cd)</b> Índio (In)
Zinco (Zn)	
<b>Cádmio (Cd)</b>	
Mercúrio (Hg)	
Características Gerais	
nome, símbolo e número atômico	Cádmio, Cd, 48
classe e série química	metal, metal de transição
densidade a 20 °C e dureza	8650 kg/m <sup>3</sup> , 2
Aparência	cinza prateado metálico
Propriedades Físicas	
estado da matéria no ambiente	Sólido
ponto de fusão	594,22 K ou 321 °C
ponto de ebulição	1040 K ou 765 °C
Medidas no SI e condições CNPT.	

QUADRO 1: Principais características físico-químicas do cádmio.

Fonte: Adaptado de: VOGEL, 2002.

Sendo um elemento escasso na crosta terrestre, as reservas de cádmio são difíceis de serem localizadas, e quando o são, aparecem em pequenas quantidades. Dificilmente encontra-se na forma elementar; em geral, aparece formando compostos com outros elementos, tais como oxigênio, cloro ou enxofre. A maior parte do cádmio é extraída durante a produção de outros metais como zinco, chumbo e cobre. Todos estes compostos são sólidos estáveis que não se volatilizam (ATSDR, 2007).

Somente o óxido de cádmio é encontrado na atmosfera na forma de pequenas partículas. Ele é também encontrado no solo devido à sua precipitação do ar, e pelo seu uso como fertilizantes compostos (como, por exemplo: sulfato de zinco, óxido de zinco, carbonato de zinco, silicato de zinco e sulfeto de zinco e zinco metálico entre outros). Ocorre ainda em águas naturais devido às descargas de efluentes industriais, principalmente a galvanoplastia, produção de pigmentos, (como o sulfato de cádmio empregado em pigmentos amarelos), soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes e acessórios fotográficos. A queima de combustíveis fósseis constitui-se também numa fonte de cádmio importante para poluição ambiental (CETESB, 2001).

Nos minerais, o cádmio é normalmente substituído pelo zinco, devido à semelhança química. Desta forma, aparece como subproduto na obtenção do zinco, e é normalmente separado deste pela precipitação com sulfatos ou mediante destilação. Geralmente o zinco e o cádmio estão nos minerais na forma de sulfetos, e quando queimados originam uma mistura de óxidos e sulfatos. O cádmio é separado destas misturas aproveitando-se da maior facilidade que apresenta para sofrer redução (VOGEL, 2002).

Existem outras fontes secundárias para obtenção do cádmio. É a partir de sucatas recicladas de ferro e aço, de onde se obtém aproximadamente 10% do cádmio consumido (VOGEL, 2002).

Uma vez no ambiente, o cádmio através do ar pode percorrer grandes distâncias antes de se depositar no solo ou nas águas. Outras importantes fontes de contaminação das águas são os esgotos e drenagens em lugares impróprios. As plantas, os peixes, os animais e os seres humanos incorporam o cádmio do

ambiente, permanecendo em seus organismos por muito tempo, se bioacumulando durante anos para posteriormente apresentar os primeiros sintomas de intoxicação (ATSDR, 2007).

A figura 1 ilustra, sobre a forma de um fluxograma, as principais rotas de contaminação do cádmio, do ambiente até os seres humanos.

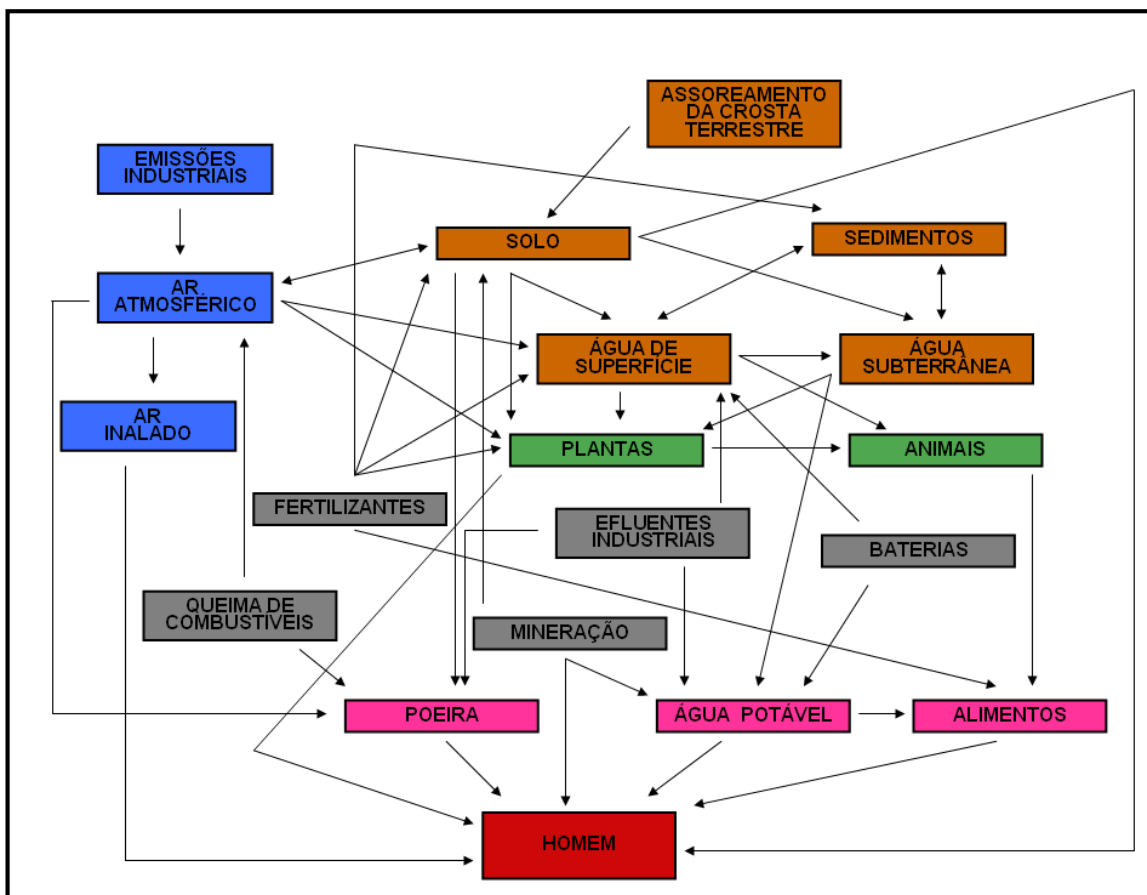


FIGURA 1: Fluxograma das principais rotas de contaminação do cádmio do ambiente até os seres humanos.

Fonte: Adaptado de COSTA, 2001.

Aproximadamente três quartos do cádmio produzido mundialmente é empregado na fabricação de baterias, especialmente nas baterias de níquel-cádmio. Devido ao seu baixo coeficiente de fricção é muito resistente à fadiga; pode ser encontrado também em algumas ligas metálicas de baixo ponto de fusão. É utilizado ainda como inseticida, em ligas para almofadas e em barras de controle de reatores a fissão nuclear. Alguns compostos fosforescentes de cádmio

são empregados em televisores e como estabilizantes de plásticos como, por exemplo, no PVC (poli cloreto de vinila) (WIKIPEDIA, 2006).

É um dos metais pesados mais tóxicos ao homem e aos animais. Os efeitos contaminantes do cádmio, detectados na metade do século XX, só foram pesquisados após 20 anos de seu aparecimento. Sua toxicidade é similar a do mercúrio, possivelmente pelo processo de ligamento seletivo a resíduos de cisteína e/ou metalotioneína (que apresenta resíduos de cisteína). Aproximadamente, 2 a 7% do cádmio ingerido são absorvidos através do trato gastrointestinal sendo a sua absorção favorecida quando existe deficiência em cálcio, ferro ou proteína. A absorção do cádmio varia de 15 a 50% da dose inalada e de 30 a 50%, quando por via oral. Uma fração ínfima de cádmio entra no corpo através da pele (WIKIPEDIA, 2006).

Importante fonte de contaminação ambiental, suas principais formas de contágio acontecem pela farinha e açúcar refinados, que contém muito cádmio e pouco zinco, o que aumenta a absorção do cádmio. Está também presente na fumaça dos cigarros, em produtos de origem marítima, fígado e rins de animais contaminados (ABMC, 2006).

Na década de 60 identificou-se o cádmio como o principal responsável pela doença conhecida como síndrome de “itai-itai”, que significa “doença do dói-dói” (EFEITOS DO CÁDMIO, 2006), que ocorreu no Japão devido a um aumento da concentração de cádmio nas águas (até 0,18 mg/L) provocado por uma mina de zinco (CETESB, 2001). Extensos estudos sobre o efeito do cádmio originaram-se a partir do desastre acontecido em Toyama, Japão (1962), quando o cádmio procedente de uma exploração mineira, contaminou as plantações de arroz da localidade, desencadeando uma série de transtornos na população exposta, como dor lombar, mialgia das extremidades inferiores, deformações do esqueleto e osteoporose, com fraturas múltiplas (WHO, 2002).

A doença do “itai-itai”, assim chamada pelos japoneses, ainda não é muito conhecida no Brasil, entretanto, sabe-se que ela afeta o tecido ósseo e provoca dores profundas (EFEITOS DO CÁDMIO, 2006).

A farmacocinética do cádmio dá-se da seguinte forma: sua absorção pode ser por via respiratória, gastrointestinal e dérmica, sendo que uma vez

inalado o cádmio produz graves lesões pulmonares podendo levar a pessoa a óbito, e se ingerido em grandes quantidades pode causar séria irritação da mucosa gástrica, vômitos e diarreias antes mesmo de ser completamente absorvido. A via dérmica não representa grande risco à saúde coletiva (ATSDR, 2007). Uma vez absorvido, o cádmio é transportado pela corrente sanguínea até o fígado, onde se une a uma proteína de baixo peso molecular (cisteína). Pequenas quantidades desse complexo proteína-cádmio passam continuamente do fígado para a corrente sanguínea, para ser transportado até os rins. Este último órgão excreta de 1 a 2% do cádmio obtido diretamente das fontes ambientais. A concentração do metal nos rins é aproximadamente 10 mil vezes mais alta que a da corrente sanguínea. A excreção fecal do metal constitui-se de uma mínima quantidade do cádmio não absorvido no sistema gastrointestinal (WIKIPEDIA, 2006).

Estima-se que a vida biológica do cádmio nos humanos varia de 13 a 40 anos. Apresenta efeitos crônicos, e pode ser fator para vários processos patológicos no ser humano, incluindo disfunção renal, sexual, hipertensão, hipotensão, arteriosclerose, inibição no crescimento, doenças crônicas em idosos e câncer. O nível de cádmio nos cabelos é um indicador preciso da sobrecarga orgânica deste elemento químico. Falsas elevações de cádmio nos cabelos podem ser decorrentes do emprego de permanentes, tinturas, branqueamento e alguns pulverizadores para cabelos.

O cádmio não apresenta qualquer propriedade, pelo menos conhecida até o presente momento, que o torne benéfico, ou essencial para os seres vivos. Seu efeito agudo pode levar à morte com apenas uma única dose de 9,0 gramas (EFEITOS DO CÁDMIO, 2006).

O padrão de potabilidade das águas para cádmio é fixado em 0,005 ppm. O cádmio ocorre na forma inorgânica, pois seus compostos orgânicos são instáveis; além dos malefícios já mencionados, é um irritante gastrointestinal, causando intoxicação aguda ou crônica, sob a forma de sais solúveis (CETESB, 2001).

Na tabela 1 são apresentados os níveis naturais médios de concentração de cádmio no sangue, nos ossos, no fígado e nos músculos dos seres humanos.

TABELA 1 : Níveis Médios de Cádmio Encontrados em Alguns Órgãos de Seres Humanos.

Órgão avaliado	Concentração de cádmio
Sangue	0,0052 ppm
Osso	1,8 ppm
Fígado	2 a 22 ppm
Músculos	0,14 a 3,2 ppm

Fonte: Adaptado de: ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, 2007. (Disponível em: <[http://72.30.186.56/language/translatedPage2?lp=en\\_pt&text=http%3A%2F%2Fenvironmentalchemistry.com%2Fyogi%2Fperiodic%2FCd.html&.intl=br&frame=translatedPage&who=gsp](http://72.30.186.56/language/translatedPage2?lp=en_pt&text=http%3A%2F%2Fenvironmentalchemistry.com%2Fyogi%2Fperiodic%2FCd.html&.intl=br&frame=translatedPage&who=gsp)>. Acesso em: 01 mai. 2007).

### 1.2.2 CHUMBO

Do Latim *plumbum*, o chumbo é um elemento químico de símbolo Pb, número atômico 82 (ou seja, 82 prótons e 82 elétrons), com massa atômica igual a 207,2 u, pertencente ao grupo 14 da classificação periódica. É o elemento químico com o número atômico mais elevado entre todos os elementos estáveis (VOGEL, 2002). O quadro 2 apresenta as principais características físico-químicas deste elemento.

### Tabela Periódica

	Tálio (Tl)	Chumbo (Pb)	Bismuto (Bi)
Tálio (Tl)			
Chumbo (Pb)			
Bismuto (Bi)			

### Características Gerais

nome, símbolo e número atômico	Chumbo, Pb, 82
classe e série química	metal, representativo
densidade a 20 °C e dureza	11340 kg/m <sup>3</sup> , 1,5
Aparência	branco azulado, acinzentado se exposto ao ar

### Propriedades Físicas

estado da matéria no ambiente	Sólido
ponto de fusão	600,61 K ou 327,4°C
ponto de ebulição	2022 K ou 1725°C

Medidas no SI e condições CNPT.

QUADRO 2: Principais características físico-químicas do chumbo.



Fonte: Adaptado de: VOGEL, 2002.

Historicamente, o chumbo é reconhecido como um dos mais antigos e nocivos metais, sendo usado pelos humanos por pelo menos 7000 anos. Os antigos egípcios o utilizavam na fabricação de armas, adornos e utensílios devido ao seu baixo ponto de fusão, durabilidade e facilidade em formar ligas metálicas. Familiar aos antigos romanos, estes o empregavam para fabricar manilhas, e alguns compostos do metal já eram aplicados na fabricação de cosméticos e de tintas (WIKIPEDIA, 2006).

O chumbo de coloração branco azulado é suficientemente mole para ser cortado com uma faca, porém uma vez cortado se exposto ao ar adquire coloração acinzentada. Encontra-se no estado sólido à temperatura ambiente, se funde com facilidade a 327,4 °C, com temperatura de vaporização a 1725 °C (VOGEL, 2002). É o 36º elemento mais abundante na crosta terrestre, apresentando uma concentração média entre 16 e 20 µg/g em solos e rochas (O'Brien et al., 1980 e Piotrowski et al. 1980, apud COSTA, 2001 p. 22).

O chumbo não é um elemento particularmente abundante, mas seus minérios estão distribuídos por toda a crosta terrestre. Ele é muito difundido na natureza e de fácil extração. Também é fácil de ser trabalhado por ser altamente maleável, ductil e de baixo ponto de fusão. Pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação  $Pb^0$ ,  $Pb^{+2}$ , e  $Pb^{+4}$ ; porém, a forma  $Pb^{+2}$  representa a maior causa de problemas biológicos (Cehn, 1999 apud MUÑOZ, 2002 p. 18).

Uma vez no ambiente não é degradável, mas seus compostos se transformam quando expostos à luz solar, ar e/ou água. Se liberado no ar, o chumbo é capaz de percorrer grandes distâncias antes de se depositar às partículas no solo, sua mobilização desde o solo até as camadas subterrâneas de água dependem do tipo de compostos formados, e das características do solo (ATSDR, 2007).

Quando aquecido acima de 550-560 °C, emite vapores muito tóxicos que, em contato com o ar, se transformam em óxido de chumbo. Os principais compostos de chumbo utilizados na indústria são: carbonato de chumbo ou

cerusita, sulfato de chumbo, o cromato de chumbo ou crocoisita; o molibdato de chumbo ou wulfenita; o fosfato de chumbo ou piromorfita, o litargírio e o zarcão. Os compostos orgânicos mais empregados são: o naftenato, estearato, chumbo tetraetila e chumbo tetrametila (SAÚDE OCUPACIONAL, 2005).

As propriedades de dureza e maleabilidade do chumbo têm determinado um aumento progressivo em sua utilização industrial. O mais amplo uso do chumbo aparece na fabricação de acumuladores ou baterias, destacando-se com relevância na fabricação de forros para cabos, elementos de construção civil, pigmentos, soldas suaves e munições. Utiliza-se também uma grande variedade de compostos de chumbo, como os silicatos, os carbonatos e os sais de ácidos orgânicos, como estabilizadores contra o calor e a luz para os plásticos de cloreto de polivinila (PVC). Os arseniados de chumbo são empregados em grande quantidades como inseticidas para a proteção dos cultivos, o litargírio (óxido de chumbo) na melhoria das propriedades magnéticas dos ímãs de cerâmica de ferrita de bário e o nitreto de chumbo é um detonador padrão para os explosivos (WIKIPEDIA, 2006).

O chumbo aparece em quantidades variadas no ar, águas, poeiras, solos, líquidos e nos alimentos. Está presente em materiais aparentemente "inofensivos", como utensílios de cerâmica pintada, selos metálicos de garrafas de vinho, extratos fitoterápicos, maquiagem facial, brinquedos antigos, mamadeiras de vidro, alimentos enlatados, suplementos de cálcio, e principalmente na água, devido às descargas de efluentes industriais, como por exemplo, os efluentes das indústrias de baterias, devido ao uso indevido de tintas, tubulações e acessórios à base de chumbo (materiais de construção) (BECHARA, 2004).

Uma característica especial do chumbo é o fato de acumular-se normalmente na camada superficial dos sedimentos em vista de sua baixa mobilidade, baixa solubilidade e forte adsorção ao solo (Madhavan et al., 1989 e Chaney, 1991 apud COSTA, 2001 p. 98). O chumbo antropogênico exhibe como norma o mesmo tipo de distribuição do chumbo natural, acumulando-se nos primeiros 15 cm da superfície do solo com concentração decrescendo com a profundidade (Sobrinho et al., 1998 e Abreu et al., 1998 apud FERNANDES,

2006). Entretanto, Costa (2001) comparando os níveis de chumbo em solos de diferentes profundidades concluiu que as maiores concentrações deste metal são encontradas na faixa de 15 a 30 cm.

A fabricação de chumbo tetra-etílico vem diminuindo muito em função de regulamentações ambientais cada vez mais restritivas no mundo, no que se diz respeito à sua principal aplicação, que é como aditivo na gasolina. O Brasil foi o primeiro país a eliminar o chumbo tetra-etílico da gasolina, e desde 1978 este aditivo deixou de ser usado como antidetonante, sendo substituído pelo álcool anidro (COSTA, 2001). Têm-se desenvolvido vários compostos organoplúmbicos para aplicações como catalisadores na fabricação de espumas de poliuretano, como tóxico para as pinturas navais com a finalidade de inibir a incrustação nos cascos, agentes biocidas contra as bactérias grampositivas, proteção da madeira contra o ataque das brocas e fungos marinhos, preservadores para o algodão contra a decomposição e do mofo, agentes molusquicidas, agentes antihelmínticos, agentes redutores do desgaste nos lubrificantes e inibidores da corrosão do aço (WIKIPEDIA, 2006).

A ductilidade única do chumbo o torna particularmente apropriado para utilização como forro para cabos de telefone e de televisão, porque pode ser estirado para formar um revestimento contínuo em torno dos condutores internos. Ele também é utilizado como manta protetora para os aparelhos de raio-X. Em virtude das aplicações cada vez mais intensas da energia atômica, torna-se cada vez mais importante as aplicações do chumbo como blindagem contra a radiação nuclear (VOGEL, 2002).

Os principais depósitos de minérios de chumbo estão localizados nos EUA , Austrália, Canadá, Peru, México, Bolívia, Argentina, África do Sul, Zâmbia, Espanha, Suécia, Alemanha, Itália e Sérvia, sendo os principais produtores os Estados Unidos, Austrália, Canadá, Peru e México (WIKIPEDIA, 2006).

O chumbo pode ser encontrado na água potável em virtude da corrosão de encanamentos de chumbo. Isto é comum de ocorrer quando a água é ligeiramente ácida e este é um dos motivos para os sistemas de tratamento ajustarem o pH das águas para uso doméstico. O chumbo não apresenta nenhuma função essencial conhecida no corpo humano. É extremamente danoso

quando absorvido pelo organismo através da comida, ar ou água (WIKIPEDIA, 2006).

A figura 2 a seguir ilustra na forma de um fluxograma as principais rotas de contaminação do chumbo do ambiente até os seres humanos.

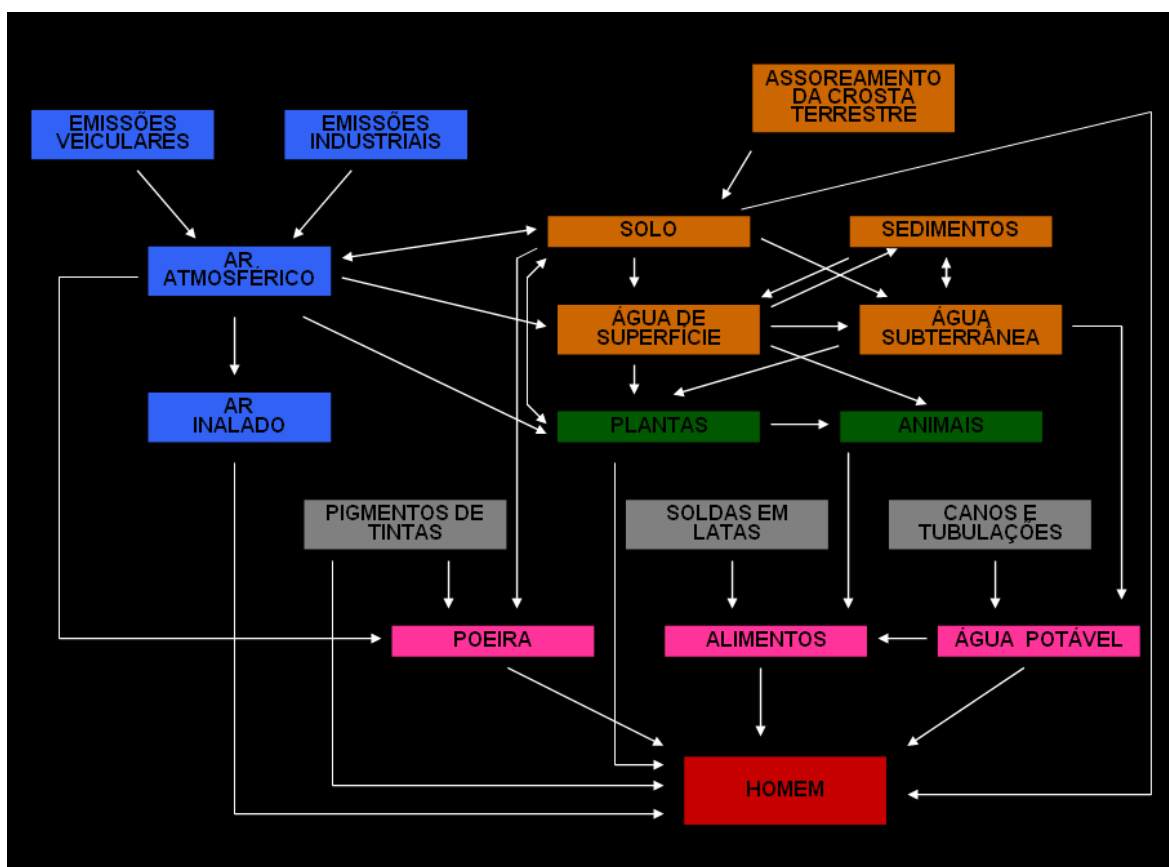


FIGURA 2: Fluxograma das principais rotas de contaminação do chumbo do ambiente até os seres humanos.

Fonte: Adaptado de COSTA, 2001.

A contaminação do solo pelo chumbo pode advir de forma natural ou geológica, como também através de atividades exercidas pelo homem (mineração, indústria e transporte). O teor de chumbo nos solos varia de região a região, em locais próximos às vias de tráfego intenso e de indústrias, os teores de

chumbo são bem mais elevados que aqueles encontrados em áreas isoladas (Sobrinho et al., 1998 e Abreu et al., 1998 apud FERNANDES, 2006).

Desde a antiguidade o envenenamento por chumbo, denominado saturnismo ou plumbismo, tem afligido milhões de pessoas em nações ricas e pobres, especialmente trabalhadores expostos ocupacionalmente a este metal e crianças residentes em comunidades carentes. O termo "saturnismo" é uma referência ao deus Saturno idolatrado na Roma antiga. O seu uso no Império Romano em encanamentos de água e na forma de sal orgânico (acetato de chumbo, conhecido como "açúcar de chumbo"), ou como adoçante em vinhos, é considerado por alguns como causa da demência que afetou muitos dos imperadores romanos (SAÚDE OCUPACIONAL, 2005).

Existem várias hipóteses para explicar os efeitos moleculares de íons de chumbo na saúde humana, a maioria delas baseadas em duas de suas propriedades químicas: (1) assim como íons de outros metais pesados, o  $Pb^{2+}$  forma sulfetos estáveis (na verdade, mercaptetos), com biomoléculas tiólicas, tais como glutatona e proteínas, inativando-as, e; (2)  $Pb^{2+}$  substitui íons de  $Ca^{2+}$  e de  $Zn^{2+}$  em várias proteínas e enzimas, também resultando em perdas de sua atividade biológica. A ligação de chumbo a estas biomoléculas e a fosfolípidos dispara eventos bioquímicos importantes que comprometem a vida celular, alteração da composição e peroxibilidade de membranas biológicas, eliminação de antioxidantes como glutatona e melatonina, inibição de enzimas-chave como  $Na^+K^+$ -ATPase, fosfocreatina quinase e nucleases e indução da oxidação de hemoglobina (BECHARA, 2004).

Tendo em vista os prejuízos do saturnismo à saúde humana e suas graves conseqüências socioeconômicas, a agência americana EPA e outras organizações governamentais estabeleceram limites toleráveis de chumbo no ar ( $<1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), em água potável ( $<15 \mu\text{g}/\text{L}$ ), em tintas ( $<0,06\%$ ) e no sangue ( $<10 \mu\text{g}/\text{dL}$ ) (EPA, 2007).

Sintomas de intoxicação aguda, como danos ao cérebro e aos rins são percebidos com níveis de chumbo na corrente sangüínea em torno de  $100 \mu\text{g}/\text{dL}$  em adultos e  $80 \mu\text{g}/\text{dL}$  em crianças, envenenamentos são apontados em concentrações superiores a  $125 \mu\text{g}/\text{dL}$ , sintomas gastrointestinais em níveis acima

de 60 µg/dL tanto em crianças como em adultos (EPA, 2007). Os efeitos crônicos não cancerígenos da exposição ao chumbo como anemia são observados em adultos com níveis sanguíneos de chumbo entre 50 e 80 µg/dL e em crianças de 40 a 70 µg/dL, a diminuição sinapse entre neurônios periféricos são observadas em níveis entre 30 a 40 µg/dL em adultos, alteração na audição e no crescimento infantil são observados quando o nível de chumbo no sangue atinge valores de 10 a 30 µg/dL. As alterações no sistema reprodutivo masculino como depressão severa do número de espermatozoides, diminuição no funcionamento da próstata e vesículas seminais ocorrem em concentração sanguínea entre 40 a 50 µg/dL, nas mulheres os problemas na gestação podem levar em alguns casos ao aborto em níveis de chumbo no sangue materno de 10 a 15 µg/dL (EPA, 2007).

Quando o nível plasmático de chumbo no sangue de um trabalhador ultrapassar 50 µg/dL, o Ministério do Trabalho (Secretaria de Segurança e Medicina do Trabalho) recomenda que ele seja afastado para avaliação médica e tratamento. Sugere-se ainda, que seja promovida a distribuição de panfletos sobre fontes de contaminação por chumbo e seus malefícios à saúde em fábricas e escolas acompanhado de monitoramento periódico do nível sanguíneo de chumbo em crianças da escola primária (BECHARA, 2004).

Os efeitos perversos de intoxicação por chumbo se manifestam mais freqüentemente em crianças de famílias de baixo nível econômico e cultural. O metal compromete de forma irreversível o desenvolvimento do sistema nervoso da criança, reduzindo sua atenção, memória e inteligência e tornando-a agressiva. O hábito de levar à boca objetos e fragmentos de paredes pintadas de casas antigas e deterioradas é apontado como a principal fonte de contaminação infantil (BECHARA, 2004).

A deposição, retenção e absorção de partículas de chumbo dependem de fatores tais como: tamanho da partícula, concentração, forma química, solubilidade e duração da exposição tetrametila (SAÚDE OCUPACIONAL, 2005).

A maior parte do chumbo é incorporada ao tecido ósseo, devido à semelhança entre as propriedades dos compostos de chumbo e cálcio. Por deslocar o cálcio dos ossos, processos degenerativos como osteoporose, podem ser observados após uma exposição prolongada. Mesmo baixas concentrações

de chumbo são capazes de inibir enzimas responsáveis pela catalisação de uma etapa essencial na síntese de hemoglobina, levando a quadros de anemia crônica. Apresenta também efeitos adversos ao sistema nervoso central, podendo causar retardo mental, distúrbios do aprendizado e encefalopatias (MUÑOZ, 2002).

Os sintomas de uma exposição crônica ao chumbo, quando o efeito ocorre no sistema nervoso central, são: tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, entre outros. Quando o efeito ocorre no sistema periférico o sintoma é a deficiência dos músculos extensores. A toxicidade do chumbo, quando aguda, é caracterizada pela manifestação de sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, vômitos e diarréias (CETESB, 2001).

O chumbo pode atingir o feto através da placenta da mãe, podendo causar sérios danos ao sistema nervoso e ao cérebro da criança (WIKIPEDIA, 2006). Mulheres grávidas, lactantes e crianças pequenas são os grupos mais sensíveis à exposição ambiental ao chumbo. Como a placenta é permeável a esses metais, os fetos podem ser atingidos, nascendo já afetados (MUÑOZ, 2002), podendo causar natimortos e abortos (ABMC, 2006).

Nas crianças, sabe-se que níveis moderados de chumbo afetam, a longo prazo, a memória e a função cognitiva. Crianças com mais de 10 ppm de chumbo nos cabelos têm maior dificuldade no aprendizado do que as crianças com taxas menores. Estudos onde crianças de regiões contaminadas por chumbo foram observadas por vários anos demonstraram que as crianças com níveis sanguíneos de chumbo superiores a 10 mg/dL apresentavam uma diminuição do QI (quociente de inteligência), em relação a crianças com taxas de chumbo inferiores. A simples retirada da fonte de contaminação ou a quelação quando necessária causam a diminuição das taxas sanguíneas de chumbo, e um aumento do QI. Além da diminuição do QI, que pode levar a dificuldades escolares, o aumento de chumbo no sangue pode causar hiperatividade. As crianças apresentam uma absorção intestinal de chumbo maior que a dos adultos e os efeitos tóxicos destes são mais importantes nelas, devido ao período de desenvolvimento cerebral (BECHARA, 2004).

Na tabela 2 estão relacionados os valores considerados normais, e os limites de tolerância biológicos (LTB), para os índices biológicos de exposição (IBE) ao chumbo regulamentados pela Portaria nº 12 do Ministério do Trabalho (Secretaria de Segurança e Medicina do Trabalho).

TABELA 2: Índices biológicos de exposição ao chumbo (IBE).

IBE	VALOR NORMAL	LTB
chumbo no sangue	Até 40 mg/dL	60 mg/dL
chumbo na urina	Até 65 mg/L	150 mg/L
Ácido delta amino-levulínico desidratase	30-60 U/L	10 U/L
Protoporfirina zinco	Até 75 mg/dL	200 mg/dL
Protoporfirina livres	Até 60 mg/dL	300 mg/dL
Ácido delta amino-levulínico na urina	Até 4,5 mg/L	15 mg/L
Coproporfirina urinária	Até 150 mg/L	200 mg/L

Fonte: BRASIL. Ministério do trabalho. Portaria nº 12 de 06 de junho de 1983. Considerando que a experiência mostrou a necessidade de adequação das Normas Regulamentadoras vigentes à evolução dos métodos e ao avanço da tecnologia, resolve. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. 06 jun. 1983. Disponível em: <[http://www.mte.gov.br/legislacao/portarias/1983/p\\_19831006\\_012.pdf](http://www.mte.gov.br/legislacao/portarias/1983/p_19831006_012.pdf)>. Acesso em 11 dez. 2006.

Devido à elevada toxicidade do chumbo e dos seus compostos, ações para prevenir e reparar contaminações ambientais são comuns nos tempos atuais. Materiais e dispositivos que contém chumbo não podem ser descartados



ao ambiente, devendo ser reciclados. A reciclagem por sua vez trata-se de um processo com desafios muito grandes a serem enfrentados diante dos resíduos gerados, durante o processo de reciclagem (WIKIPEDIA, 2006).

Nos humanos, a principal via de excreção do chumbo ingerido ocorre através da urina (76%), em seguida as fezes (16%), e em menor escala, pela descamação da pele, suor, unhas, cabelos e também o leite materno (Piotrowsky, 1980 apud COSTA, 2001 p. 30).

### **1.3 OBJETIVOS**

As regiões estuarinas de Santos e Cubatão coexistem com importantes indústrias metalúrgicas, petroquímicas e de fertilizantes. Assim é de se esperar que esteja ocorrendo um aumento da concentração de metais pesados, e outros elementos químicos tóxicos, nestes importantes compartimentos ambientais da Baixada Santista. A presença de contaminantes potencialmente tóxicos no ambiente é responsável por efeitos adversos sobre os ecossistemas, com repercussão na economia e na saúde da população da região.

Face ao exposto, o objetivo deste estudo compreende determinar os níveis de cádmio e chumbo em amostras de sedimentos coletados na região estuarina de Santos e Cubatão, utilizando a técnica da Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS), a fim de avaliar o nível de contaminação na região bem como os possíveis efeitos na saúde da população.

## **METODOLOGIA**

Esta pesquisa constituiu-se em um estudo transversal, que pode ser entendido como uma prospecção onde as observações, ou mensurações das variáveis de interesse são feitas em um dado momento, de forma que as informações obtidas representam uma “radiografia” sobre uma determinada situação naquele momento. Neste trabalho, ela se aplica à investigação específica dos níveis de cádmio e chumbo, em amostras de sedimentos da região estuarina de Santos e Cubatão, coletadas entre os anos de 2005 e 2007.

### **2.1 ETAPAS METODOLÓGICAS**

As principais etapas metodológicas deste estudo foram:

a. Levantamento de dados secundários: análise de material bibliográfico sobre o assunto, objetivando fundamentar a pesquisa e orientar a metodologia para análise das amostras.

b. Seleção das áreas de amostragem: todas as áreas localizam-se na região estuarina de Santos e Cubatão, sendo três delas em regiões consideradas como

contaminadas pela Cetesb (2001), e uma na região de Bertioga, sem precedentes de poluição, que serviu como área de controle.

c. Coleta e início da preparação das amostras: foram realizadas nas regiões escolhidas em alguns meses do ano. As amostras coletadas foram pré-tratadas no laboratório passando pelos processos que incluem secagem, moagem e peneiramento.

d. Escolha da metodologia para o preparo das amostras: as metodologias para digestão química de amostras de sedimentos propostas na literatura foram testadas e adaptadas às condições do laboratório. A validação do método proposto neste estudo foi realizada utilizando amostras certificadas fornecidas pela IAEA (Agência Internacional de Energia Atômica).

e. Medidas experimentais: as amostras foram analisadas utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS).

f. Análises dos resultados: tratamento dos dados obtidos pelas leituras no FAAS e a análise estatística dos resultados experimentais por meio do programa SPSS 15.0.

## **2.2 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO EM ESTUDO**

Historicamente, estuários sempre foram locais privilegiados para a fixação de populações devido aos inúmeros recursos que possuem, e pela importância geoestratégica e geopolítica que detêm. Desta maneira, sempre houve uma grande convergência de interesses na utilização, e aproveitamento destes espaços e dos seus recursos. Todavia, os estuários são sistemas vulneráveis, cuja peculiaridade depende da sua geomorfologia, bem como de todas as ações e intervenções realizadas ou em curso, nas bacias hidrográficas em que estão inseridos.

O estuário é uma zona costeira em que a água do mar se dilui com água doce proveniente da drenagem terrestre, a qual está sujeita à infiltração de contaminantes das águas subterrâneas e superficiais, descargas de efluentes urbanos e industriais, deposição de resíduos e lixos, extração de sedimentos, regime hidrológico, influência das atividades agrícolas e ocupação urbana.

O estuário de Santos e Cubatão, objetivo desta pesquisa, é uma região densamente urbanizada constituída pelos municípios de: Cubatão, Guarujá e Santos que mesmo sem uma vinculação administrativa, fazem parte de uma mesma comunidade sócio-econômica, cuja interdependência gera a necessidade de coordenação e realização de funções públicas de interesse comum.

### **2.2.1 CLIMA DA REGIÃO EM ESTUDO**

O clima da Baixada Santista caracteriza-se como tropical chuvoso, ou litorâneo quente e úmido, com temperatura média anual superior a 20 °C, com áreas mais chuvosas na borda da escarpa da Serra do Mar (pluviosidade média anual de 4000 mm), e índices pluviométricos menores observados nas áreas expostas da planície litorânea. A circulação atmosférica é dominada pela brisa marítima local e pela circulação geral e superior, definida pelas massas de ar tropical atlântica e polar.

### **2.2.2 GEOGRAFIA DA REGIÃO EM ESTUDO**

Localizada na porção central do litoral do estado de São Paulo, na costa sudeste brasileira, entre as coordenadas 045°45' W e 046°45' W e 23°40' S e 24°06' S, a região estuarina de Santos e Cubatão apresenta grande diversidade geomorfológica, com praias arenosas, terraços marinhos e planícies dominadas pela influência das marés. Compreende uma parte plana, que é uma extensão da Planície Litorânea do Estado de São Paulo e cujas altitudes raramente ultrapassam os 20 m acima do nível do mar, e uma parte composta de morros isolados de origem antiga e dotados de uma ocupação urbana irregular, com uma mescla de luxo e pobreza, cuja altitude máxima quase não ultrapassa os 200 m acima do nível do mar.

Possui um complexo sistema meândrico flúvio-estuarino com morros isolados na planície ou voltados diretamente para o mar. Essa diversidade é responsável tanto pelo contato entre os ambientes continental e marinho como pela existência da grande diversidade de ecossistemas (Menezes, 1999 apud FRUEHAULF, 2006 p. 83).

### **2.2.3 MARÉ DA REGIÃO EM ESTUDO**

A maré na região é do tipo misto, principalmente semidura, com amplitude média de 1,2 m, amplitude de maré de sizígia de 1,4 m, e amplitude de quadratura de 0,9 m; as marés na região atingem altura máxima de 1,6 m acima do nível do médio (FRUEHAULF, 2006).

### **2.2.4 FONTES POLUIDORAS EM POTENCIAL**

Os poluentes encontrados na região são compostos industriais, portuários e domésticos. As fontes poluidoras potenciais na região são: Canal da Usina Henry Borden (Empresa Metropolitana de Água e Energia), CBE (Companhia Brasileira de Estireno), Petrobrás (Petróleo Brasileiro – Refinaria Presidente Bernardes), Fosfértil (Indústria Comércio de Fertilizantes), Rodhia (Indústria Química do ramo agroquímico, automotivo, eletro-eletrônico, de fibras e fios têxteis), Copebrás (Indústria Mineroquímica), Dow Química (Indústria Química do ramo de polietileno, poliestireno e derivados plásticos para engenharia), Carbocloro (Indústria Química do ramo de soda cáustica, gás cloro e derivados), e Cosipa (Companhia Siderúrgica Paulista), doze terminais portuários em Santos e Guarujá, além do aterro sanitário de Cubatão e do Guarujá e lixões de Santos, São Vicente, Praia Grande e de Pilões (este último possui disposição de resíduos industriais perigosos) (CETESB, 2001).

## **2.3 MATERIAL ESTUDADO: SEDIMENTOS**

O estudo das interações entre o ambiente sedimentar, a coluna d'água e os organismos vivos revela a complexa dinâmica dos ecossistemas aquáticos. A avaliação da qualidade dos sedimentos é essencial para a compreensão dos processos que ordenam a disponibilidade e a destinação dos poluentes dispostos nos corpos hídricos, uma vez que é o compartimento preferencial de armazenamento e transformação da maioria dos poluentes lançados pelo homem.

Os sedimentos desempenham um papel importante no tocante ao destino de xenobióticos em ambientes aquáticos, pois refletem a quantidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis, após seu lançamento em águas superficiais.

Os sedimentos são considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido não só a sua capacidade em acumular elementos-traço, mas também por serem reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação, já que tal compartimento ambiental pode liberar espécies contaminantes. Estes contaminantes são geralmente liberadas do leito dos sedimentos devido a alterações nas condições ambientais e físico-químicas (pH, potencial redox e ação microbiana, entre outras), podendo contaminar a água e outros sistemas ambientais, afetando assim a qualidade destes sistemas e levando à bioacumulação e sua transferência para a cadeia trófica (COTTA, REZENDE e PIOVANI, 2006).

Assim sendo a análise quantitativa de contaminantes em sedimentos tem sido considerada como um dos indicadores ambientais mais representativos para a análise das contaminações em ambientes aquáticos, tanto por atividades antrópicas como provenientes de processos geoquímicos naturais (HORTELLANI et al., 2005).

## **2.4 PONTOS DE COLETA DE AMOSTRAS**

Os pontos de amostragem são identificados ao longo do rio Mogi, do rio Casqueiro e do rio Cubatão explorando também alguns outros afluentes como rio

Perequê, rio Pilões, rio das Pedras e rio Capivari, sempre dando preferência às regiões estabelecidas como contaminadas pela Cetesb em 2001.

Os locais de coleta estão indicados na figura 3. As regiões pontilhadas indicam as áreas contaminadas, de acordo com o relatório da Cetesb de 2001. Na macro-região de Cubatão que compreende o centro de Cubatão (oeste), a Cosipa (leste), e Vale do rio Perequê (norte), temos: o ponto 1 que fica no rio Perequê, o ponto 2, o ponto 4 e o ponto 5 estão no rio Cubatão, sendo o ponto 4 na porção chamada de rio Cubatão Novo, e o ponto 5 no rio Cubatão Velho e o ponto 3 locado no rio Mogi. Por fim, como controle, o ponto 6, no Jardim Indaiá em Bertiooga, onde foram coletadas e analisadas amostras de sedimentos de rios da região, em locais considerados como não poluídos.



**FIGURA 3: Mapa da região da região estuarina de Santos e Cubatão. Estão identificadas os pontos de coleta de material e nas áreas circulares vermelhas as regiões estabelecidas como contaminadas pela Cetesb (2001). Escala 1:50000.**

Fonte: Adaptado de: MAPA de Cubatão. In: **NOVOMILENIO**. [Cubatão, 2006?]. mapa, color. Disponível em: <<http://www.novomilenio.inf.br/cubatao/cfotos/cmapa01b.jpg>>. Acesso em: 21 out. 2006.

#### **2.4.1 PROCEDIMENTO PARA COLETA DE AMOSTRAS DE SEDIMENTO**

As amostras de sedimentos foram coletadas superficialmente, a uma profundidade máxima em torno de 10 cm, sempre que possível em períodos de estiagem, utilizando-se uma colher plástica, nos locais indicados na figura 3. Após a coleta, os sedimentos foram armazenados em potes plásticos, previamente lavados com uma solução de ácido nítrico 2%. Todas as amostras mantiveram-se conservadas no laboratório, em baixas temperaturas (aproximadamente 4°C), até o momento da análise (QUEVAUVILLER, MAIER e GRIEPINK, 1995 e ROUSSIEZ et al., 2005).

#### **2.5 METODOLOGIA PARA ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO**

As amostras coletadas de sedimentos, aproximadamente 500 g, passam inicialmente por um processo de secagem em estufa a uma temperatura em torno de 50 °C, até a obtenção de um peso constante. Posteriormente a amostra seca é homogeneizada e quartejada manualmente. Retira-se, das quatro partes, uma alíquota em torno de 100 g para cada amostra de sedimento, submetendo-a a uma moagem e peneiramento, para separação da fração silte-argila (grãos menores que 63 µm). O processo de triagem em peneira de malha de 63 µm garante a separação dos grãos silíceos (silicatos). De acordo com a literatura (RIEUMONT, et al., 2005), nestes sedimentos grossos é improvável a presença de metais pesados.

Para o preparo da solução, seguiu-se a metodologia recomendada por Aksoy e Öztürk (1997). Em síntese, uma alíquota de aproximadamente 0,5 g de amostra, é pesada em uma balança digital marca QUIMIS Scient tech mod ISA. Em um frasco de vidro apropriado esta alíquota é digerida em 10 mL de água régia (1HNO<sub>3</sub> : 3HCl) a quente utilizando um bloco digestor equipado com um



condensador de refluxo. O processo inicia-se a 50 °C e lentamente aumenta-se a temperatura até aproximadamente 115 °C, permanecendo nestas condições por um período de tempo em torno de 6 horas. Em seguida, retira-se o condensador permitindo a evaporação do ácido até quase a secagem completa (aproximadamente 1 mL). A amostra é então retirada do digestor, e o resíduo líquido resultante é filtrado em papel filtro (Whatman cat. nº1001042), e transferido a um balão volumétrico de 25 mL onde é feita a diluição, utilizando-se água deionizada-destilada.

Cada amostra de sedimento foi analisada em triplicata, e o resultado final obtido pela média dos valores experimentais.

Toda a vidraria foi limpa com detergente Extran (Merck), enxaguada com água desionizada, posteriormente submersa em solução de ácido nítrico a 2%, e mantida por uma noite nessas condições. Em seguida, o material foi enxaguado com água desionizada.

### **2.5.1 ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA MODELO PERKIN ELMER AANALYST 100**

A determinação da concentração de chumbo e cádmio nas amostras de águas e sedimentos foi obtida por intermédio de um espectrômetro de absorção atômica por chama Perkin Elmer, modelo AAnalyst 100, ilustrado na figura 4.



**FIGURA 4: Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama modelo  
AAAnalyst 100 da Perkin Elmer utilizado neste trabalho.**

A técnica de espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) é mais freqüentemente empregada para a determinação e análise de metais pesados em amostras ambientais e biológicas, principalmente pela rapidez e simplicidade de operação. Resumidamente, a técnica FAAS é descrita como sendo um procedimento analítico de detecção qualitativa e de determinação quantitativa de elementos, através da absorção da radiação óptica por átomos livres de uma amostra na forma gasosa. A técnica FAAS está fundamentada na seguinte lei: “Qualquer material que pode emitir radiação (ex. Luz), com um dado comprimento de onda, tem também a propriedade de absorver radiação com o mesmo comprimento de onda” (QUEVAUVILLER, MAIER e GRIEPINK, 1995 e OLIVARES-RIEUMONT et al., 2005).

Se a luz ao incidir sobre um átomo livre, em seu estado fundamental, tiver um comprimento de onda apropriado e específico, então este fóton de luz será absorvido de forma ressonante (intensa). Este processo é conhecido como Absorção Atômica. Em medidas por absorção atômica, a informação de interesse é a quantidade de luz com um comprimento de onda ressonante, que é absorvida quando o feixe passa através de uma nuvem de átomos livres, produzidos na câmara da amostra ou atomizador.

Atualmente, a maioria dos espectrômetros de absorção atômica apresenta uma leitura de resultados em termos de absorbância. A correlação entre a concentração desejada do analito, e o valor medido em unidades de absorbância, fica estabelecido utilizando soluções padrões para a calibração do espectrômetro. A espectrometria por absorção atômica é um método comparativo. Na prática, análises quantitativas são efetuadas transformando amostras e padrões em soluções, comparando as respostas instrumentais obtidas para ambas, e finalmente, utilizando estas informações para estabelecer valores de concentrações experimentais, para o elemento de interesse.

As soluções padrões utilizadas na calibração do espectrômetro foram confeccionadas a partir de soluções estoques fornecidas pela Tec-Lab com concentrações da ordem de 1000 ppm ( $\pm 0,3\%$ ).

Tanto na calibração do FAAS como nas análises das amostras foi utilizado um branco, confeccionado com as mesmas proporções de reagentes químicos das amostras e padrões, para desconto da contribuição de fundo. As medidas foram sempre realizadas alternando branco e amostra.

## RESULTADOS

A quantificação dos níveis de cádmio e chumbo em amostras de sedimentos coletadas na região estuarina de Santos e Cubatão foi feita pela técnica de espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). O limite de detecção do aparelho, determinada de acordo com as especificações do fabricante, foi de 0,015 ppm para o cádmio e de 0,24 ppm para o chumbo.

Para validação da metodologia de preparo e análise das amostras foram empregados materiais (solos e sedimentos), certificados pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). Os resultados obtidos estão em bom acordo com os valores certificados dentro das incertezas experimentais.

A seguir são apresentados os resultados obtidos dos teores de cádmio e chumbo para cada amostra, de acordo com suas localizações espaciais na área de abrangência da pesquisa e no ponto-controle. Cada amostra de sedimento foi analisada em triplicata, e o resultado final obtido pela média dos valores experimentais. A incerteza total dos resultados experimentais foi determinada levando-se em consideração apenas o desvio padrão da média dos resultados.

Na tabela 3 são apresentados os resultados dos teores médios de cádmio e chumbo obtidos para cada ponto de amostragem na área de estudo, juntamente com os seus respectivos desvios padrões ( $\sigma$ ).

TABELA 3: Valores (em ppm) obtidos para os teores médios de cádmio e chumbo em amostras de sedimentos da região estuarina de Santos e Cubatão.

<b>Colais de Coleta</b>	<b>Datas de Coleta</b>	<b>Teor de cádmio (<math>\pm 1\sigma</math>)</b>	<b>Teor de chumbo (<math>\pm 1\sigma</math>)</b>
<b>Ponto 1</b>	16 nov. 05	1,44 $\pm$ 0,38	39,58 $\pm$ 0,29
<b>Ponto 1</b>	13 fev. 06	1,58 $\pm$ 0,52	40,83 $\pm$ 0,29
<b>Ponto 1</b>	14 mar. 06	1,59 $\pm$ 0,14	38,83 $\pm$ 0,76
<b>Ponto 2</b>	14 mai. 05	1,30 $\pm$ 0,50	110,30 $\pm$ 1,90
<b>Ponto 2</b>	14 mar. 06	1,28 $\pm$ 0,13	110,48 $\pm$ 0,38
<b>Ponto 2</b>	24 out. 06	1,42 $\pm$ 0,29	101,67 $\pm$ 0,29
<b>Ponto 3</b>	13 jun. 06	1,55 $\pm$ 0,05	42,12 $\pm$ 0,80
<b>Ponto 3</b>	12 jul. 06	1,90 $\pm$ 0,13	49,75 $\pm$ 0,90
<b>Ponto 4</b>	14 mai. 05	1,14 $\pm$ 0,14	36,83 $\pm$ 0,80
<b>Ponto 4</b>	13 fev. 06	1,15 $\pm$ 0,04	41,58 $\pm$ 0,14
<b>Ponto 4</b>	13 jun. 06	1,17 $\pm$ 0,03	43,67 $\pm$ 0,76

<b>Ponto 4</b>	12 jul. 06	1,25 ± 0,07	40,17 ± 0,63
<b>Ponto 4</b>	11 jan. 07	1,36 ± 0,08	42,08 ± 0,29
<b>Ponto 5</b>	12 dez. 05	1,48 ± 0,10	37,30 ± 1,00
<b>Ponto 5</b>	13 jun. 06	1,58 ± 0,20	35,83 ± 0,58
<b>Ponto 6 (controle)</b>	24 out. 06	0,46 ± 0,10	39,20 ± 1,00
<b>Ponto 6 (controle)</b>	11 jan. 07	0,50 ± 0,09	42,00 ± 0,50

### 3.1 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Para a análise estatística dos dados empregou-se o software SPSS versão 15.0. Os dados compilados foram analisados primeiramente do ponto de vista geral das amostragens determinando-se os valores médios, medianos, mínimos e máximos para cada um dos metais estudados, bem como a proporção das amostragens nos pontos de coleta com o total de amostras em porcentagem.

Em seguida foi feita uma análise dos resultados pelo teste ANOVA (Análise de Variância), usando o método de Bonferroni como variável e grau de significância de 5%, para verificar se existem diferenças significativas nos teores de metais entre os pontos de amostragem.

A primeira parte desta análise estatística, que é a avaliação geral das amostragens, é apresentada tabela 4.

TABELA 4: **Resultados da análise estatística dos resultados experimentais obtidos em todas as amostragens, sem as do ponto de controle.**

<b>Metal</b>	<b>Parâmetros Estatísticos</b>	<b>Resultados (ppm)</b>
<b>Cádmio</b>	Média Geral	1,41 ± 0,21
	Mediana	1,42 ± 0,29
	Máximo	1,90 ± 0,13

<b>Chumbo</b>	Mínimo	1,14 ± 0,14
	Média Geral	54,07 ± 28,00
	Mediana	41,58 ± 0,14
	Máximo	110,48 ± 0,38
	Mínimo	35,83 ± 0,58
<b>Pontos de Coleta</b>		<b>Número de Amostras (%)</b>
Ponto 1	3 (20,0%)	
Ponto 2	3 (20,0%)	
Ponto 3	2 (13,3%)	
Ponto 4	5 (33,4%)	
Ponto 5	2 (13,3%)	

Na segunda parte desta análise, avaliou-se a relação entre os resultados, correlacionando-se os valores finais dos teores de cádmio e de chumbo obtidos nos pontos de amostragem. Para verificar a ocorrência de possíveis diferenças significativas entre os resultados foi aplicado o teste ANOVA, com o método de Bonferroni. O grau de significância (p) escolhido foi de 5%. O resultado desta análise é ilustrado na tabela 5 para o cádmio. Os valores sublinhados são os menores que 0,05, ou seja onde o grau de significância aponta diferenças significativas entre os valores encontrados.

TABELA 5: Análise estatística comparativa entre os valores finais para cádmio.

<b>PONTO DE REFERÊNCIA</b>	<b>PONTOS DE COLETA</b>	<b>NÍVEL SIGNIFICÂNCIA (p)</b>
<b>Ponto 1</b>	Ponto 2	0,608
	Ponto 3	1,000
	Ponto 4	<u>0,026</u>
	Ponto 5	1,000
	Ponto 6	<u>0,000</u>
<b>Ponto 2</b>	Ponto 1	0,608
	Ponto 3	<u>0,031</u>
	Ponto 4	1,000
	Ponto 5	1,000
	Ponto 6	<u>0,000</u>
<b>Ponto 3</b>	Ponto 1	1,000

	Ponto 2	<u>0,031</u>
	Ponto 4	<u>0,002</u>
	Ponto 5	1,000
	Ponto 6	<u>0,000</u>
<b>Ponto 4</b>	Ponto 1	<u>0,026</u>
	Ponto 2	1,000
	Ponto 3	<u>0,002</u>
	Ponto 5	0,072
	Ponto 6	<u>0,000</u>
<b>Ponto 5</b>	Ponto 1	1,000
	Ponto 2	1,000
	Ponto 3	1,000
	Ponto 4	0,072
	Ponto 6	<u>0,000</u>
<b>Ponto 6</b>	Ponto 1	<u>0,000</u>
	Ponto 2	<u>0,000</u>
	Ponto 3	<u>0,000</u>
	Ponto 4	<u>0,000</u>
	Ponto 5	<u>0,000</u>

Foram encontradas diferenças estatisticamente significativas entre os teores de cádmio, à um nível  $p < 0,050$ :

- Para o ponto 1, os valores dos escores são significativamente maiores, em média, do que ao do ponto 4.
- Para o ponto 3, os valores dos escores são significativamente maiores, em média, do que aos do ponto 2 e ponto 4, indicando, portanto, ser o local mais contaminado por cádmio na região em estudo.
- Para o ponto 6 foram encontradas diferenças estatisticamente significantes para todos os resultados obtidos. Para este local, todos os valores dos escores foram significativamente menores, em média, do que os dos outros pontos, como era de se esperar, pois trata-se da área de controle.

A tabela 6 demonstra a análise comparativa dos valores finais para chumbo. Os valores sublinhados são os menores que 0,05, ou seja onde o grau de significância aponta diferenças significativas entre os valores encontrados.

TABELA 6: Análise estatística comparativa entre os valores finais para chumbo.

PONTO DE REFERÊNCIA	PONTOS DE COLETA	NÍVEL SE SIGNIFICÂNCIA (p)
<b>Ponto 1</b>	Ponto 2	<u>0,000</u>
	Ponto 3	0,878
	Ponto 4	1,000
	Ponto 5	1,000
	Ponto 6	1,000
<b>Ponto 2</b>	Ponto 1	<u>0,000</u>
	Ponto 3	<u>0,000</u>
	Ponto 4	<u>0,000</u>
	Ponto 5	<u>0,000</u>
	Ponto 6	<u>0,000</u>
<b>Ponto 3</b>	Ponto 1	0,878
	Ponto 2	<u>0,000</u>
	Ponto 4	1,000
	Ponto 5	0,210
	Ponto 6	1,000
<b>Ponto 4</b>	Ponto 1	1,000
	Ponto 2	<u>0,000</u>
	Ponto 3	1,000
	Ponto 5	1,000
	Ponto 6	1,000
<b>Ponto 5</b>	Ponto 1	1,000
	Ponto 2	<u>0,000</u>
	Ponto 3	0,210
	Ponto 4	1,000



	Ponto 6	1,000
<b>Ponto 6</b>	Ponto 1	1,000
	Ponto 2	<u>0,000</u>
	Ponto 3	1,000
	Ponto 4	1,000
	Ponto 5	1,000

Foram encontradas diferenças estatisticamente significantes para todos os resultados, á um nível  $p < 0,05$ , para o ponto de coleta 2. Pode-se afirmar por meio dos testes estatísticos que os valores obtidos dos teores de chumbo nesta local, são significativamente maiores, em média, do que em todos os outros pontos, indicando, portanto, ser o local mais poluído por chumbo na região.

### 3.2 VALORES DE REFERÊNCIA PARA OS TEORES DE CÁDMIO E CHUMBO

Nos países desenvolvidos, onde há uma larga experiência de controle e monitoramento da qualidade do solo e das águas subterrâneas, é de hábito a utilização de medidas orientadoras, como parâmetros de avaliação de indicadores ambientais. No Brasil, ainda não há uma proposta em relação a parâmetros que determinem limites na concentração de metais indicativos de contaminação em sedimentos. As medidas de referência são aquelas estabelecidas por agências internacionais como limite para preservação da saúde coletiva, que conduzem a sistemas de alerta, vigilância e controle.

Levando-se em conta especificamente, os metais pesados, a maioria das normas refere-se à quantidade total do elemento tóxico. Dada a dificuldade de extração desses metais supõe-se que exista um equilíbrio entre as fases solúvel e a concentração total. Calcula-se que aproximadamente 10% do total de metal encontram-se na fase solúvel e existe o consenso de que a concentração na fase assimilável é uma medida direta do grau de perigo real, enquanto que a concentração total é legítima para a avaliação do risco potencial, ou a situação no futuro, e representa uma maneira indireta de estimar a toxicidade atual do solo (Garcia e Dorrnsoro, 2002 apud MUÑOZ, 2002).

Um valor limite específico para concentração de metais em sedimentos tem sido expresso de várias maneiras diferentes. Este estudo adotou como valores limites aqueles recomendados pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME, 2206), órgão de proteção ambiental do Canadá. Este Conselho estabelece como valores de referência, para contaminação por metais pesados, os limites TEL (*Threshold Effect Level* ou nível de efeito limiar) e PEL (*Probable Effect Level* ou nível de efeito provável). O TEL consiste em um valor de concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos, enquanto que o PEL representa o teor acima da qual são esperados efeitos adversos severos na saúde dos seres vivos.

O CCME (2006), ainda em seu relatório relata quais as variáveis levadas em consideração para formulação dos conceitos de TEL e PEL. Avaliou também as informações toxicológicas disponíveis na literatura, sobre os efeitos biológicos da contaminação dos sedimentos para cada substância química classificada em seu relatório e por intermédio de um estudo de variáveis com os valores mínimos capazes de causar ou não efeitos biológicos, obteve os valores limites de TEL e PEL. A seriedade no cálculo destes limites induziu esta pesquisa a adotar como referência os valores sugeridos pelo CCME (2006), os valores TEL e o PEL apresentados na tabela 7.

**TABELA 7: Valores de TEL (*Threshold Effect Level* ou nível de efeito limiar) e PEL (*Probable Effect Level* ou nível de efeito provável) para cádmio e chumbo conforme recomendações do Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente.**

<b>CCME</b>	<b>Cádmio</b>	<b>Chumbo</b>
<b>TEL</b>	0,60 ppm	35,00 ppm
<b>PEL</b>	3,50 ppm	91,30 ppm

Fonte: CCME – *Canadian Council of Ministers of the Environment* ou Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente. Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/English/ceqg/sediment/default.cfm>>. Acesso em: 18 dez. 2006.

Existem, porém outros valores de referência importantes, também divulgados na literatura, entre eles: o ANZECC, ou Guia Australiano para análise

de meios aquáticos que propõe dois intervalos de valores: o ERL (*effects range low* ou intervalo de efeito baixo), representando o intervalo de valores abaixo do qual é muito pouco provável que haja impactos sobre o meio ambiente e o ERM (*effects range median* ou intervalo de efeito médio), intervalo de valores acima do qual provavelmente haverá prejuízos à biota local. Segundo os autores, devido a escassa referência a valores de contaminação por metais pesados em sedimentos, estes limites foram derivados da análise estatística de multivariáveis a partir de vários estudos experimentais divulgados na literatura. Na tabela 8 são apresentados estes intervalos de valores para o cádmio e chumbo (MOSS e CONTANZO, 1998).

**TABELA 8: Intervalos de valores de referência para os teores de cádmio e chumbo em sedimentos. (ERL – intervalo de efeito baixo ERM – intervalo de efeito médio) recomendados pela AMZECC (guia australiano para análise de meios aquáticos).**

	<b>ERL</b>	<b>ERM</b>
<b>cádmio</b>	0 a 1,2 ppm	1,2 a 9,6 ppm
<b>chumbo</b>	0 a 47,0 ppm	47,0 a 218,0 ppm

Fonte: Adaptado de MOSS e CONTANZO, 1998.

Integrando estas informações, MacDonald et al. (2000, apud RIEUMONT, 2005 p. 3949), estabeleceram outro valor de referência: a concentração para efeitos prováveis (*probable effects concentration* ou PEC) em sedimentos, ou seja, um valor limite acima do qual, provavelmente, ocorrerão danos ao ecossistema aquático. O valor PEC recomendado é de 4,98 ppm para o cádmio e de 128,0 ppm para o caso do chumbo.

Crommentuin (2000, apud COTTA, REZENDE E PIOVANI, 2006), sugere para cádmio e chumbo valores de concentração máxima permissível em sedimentos como sendo da ordem de 30 ppm e 4800 ppm respectivamente.

Martin and Meybeck (1979, apud RIEUMONT, 2005 p. 3949) divulgaram valores médios para os teores de cádmio e chumbo em sedimentos em todo o planeta como sendo de aproximadamente 0,2 ppm e 16,0 ppm, respectivamente. Estes valores têm sido empregados como referência para a concentração média de cádmio e chumbo em sedimentos não contaminados.

O chumbo é padrão de potabilidade, de emissão de esgotos e de classificação das águas naturais. O relatório da Cetesb de 2001 divulgou valores de referência para contaminação de sedimentos por chumbo. De acordo com este relatório, dois valores foram estabelecidos: 17 ppm, ou seja, um valor limite abaixo do qual o solo pode ser considerado limpo e um valor de alerta, em torno de 100 ppm, acima do qual pode ocorrer uma possível alteração da qualidade natural.

## **DISCUSSÃO**

Neste trabalho foram obtidos teores médios de cádmio entre  $(1,14 \pm 0,14)$  ppm –  $(1,90 \pm 0,13)$  ppm e para chumbo entre  $(35,83 \pm 0,58)$  ppm –  $(110,48 \pm 0,38)$  ppm para amostras de sedimentos coletadas na região estuarina de Santos e Cubatão. Para o cádmio as concentrações máximas chegam a ser, aproximadamente, uma vez e meia a das mínimas enquanto para o chumbo, esta relação é maior que três vezes, mostrando assim, uma maior variabilidade dos teores para este metal.

Os teores médios totais obtidos neste trabalho foram  $(1,41 \pm 0,21)$  ppm de cádmio e  $(54,07 \pm 28,00)$  ppm de chumbo para as amostras de sedimentos da região estuarina de Santos e Cubatão. Estes valores estão muito acima dos teores médios considerados como normais para sedimentos segundo Martin and Meybeck (1979, apud RIEUMONT, 2005 p. 3949), que são 0,2 e 16,0 ppm para o cádmio e chumbo respectivamente, indicando assim uma provável contaminação na região por estes metais.

As concentrações médias de cádmio apontam valores abaixo do TEL (CCME, 2006), como esperado, apenas no ponto 6 (ponto-controle localizado no Jardim Indaiá - Bertioga). Nos pontos 2 e 4 o nível de cádmio está muito alto, próximo ao dobro do valor TEL (CCME, 2006), e triplica nos pontos 1, 3 e 5. Porém em todos os casos os valores estão abaixo do limite PEL (CCME, 2006), o que indica que não são esperados efeitos adversos severos na saúde dos seres vivos nestes locais. Os menores índices encontrados foram na região do rio Cubatão Novo e os maiores no rio Mogi, nas proximidades da Cosipa (Companhia Siderúrgica Paulista).

Em relação ao chumbo, os valores obtidos na análise de todos os locais de amostragem estão acima do limite TEL (CCME, 2006). Mesmo para o ponto 6 (ponto-controle) estes valores estão razoavelmente altos, mas neste local a principal suspeita é que a contaminação esteja ocorrendo por processos geoquímicos naturais, e não devido a ações antrópicas. O ponto 2, localizado no rio Cubatão próximo ao canal da Usina Henry Borden (Empresa Metropolitana de Água e Energia), apresenta valores superiores ao limite PEL (CCME, 2006), indicando que são esperados efeitos adversos severos à saúde dos seres vivos nas proximidades deste local.

Na tabela 9, os valores obtidos neste trabalho são comparados com os resultados citados na literatura, e com os valores limites recomendados pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME, 2006). Ressalta-se a existência de uma razoável concordância entre os valores obtidos pelos autores, apesar das diferenças entre os locais de amostragem.

Tabela 9: Valores de concentrações de cádmio e chumbo em sedimentos, divulgados na literatura, comparados com os resultados deste trabalho. Observa-se em amarelo os valores acima do TEL e em vermelho os valores que estão acima do PEL.

LOCAL DE ANÁLISE	Cádmio (ppm)	Chumbo (ppm)	Referência
Salvador – BA	2,5 até 11,40	2,5 até 156,0	Paredes et al., 1995
Americana - SP	1,8 até 10,4	21,6 até 71,3	Dornfeld, 2002
Cubatão – SP	-----	5,8 até 39,5	Labunska et al., 1999
Cubatão – SP	até 0,73 ± 0,61	9 ± 29 até 104 ± 16	Silva, et al., 2006.
Recife – PE	1,40 até 3,20	8,40 até 42,0	Teódulo et al., 2004
Vitória – ES	-----	10 até 52	Jesus et al., 2004
Vale dos Sinos-RS	0,00 até 1,75	10 até 200	Robaina, Formoso e Pires, 2002
Estuário do rio Joanes – BA	média de 0,059	média de 18,73	Santos, Queiroz e Mascarenhas, 1997
Lajes – RN	média de 0,2	4 até 12	Pereira e Souza Neto, 2005
PETAR – SP	2,0 ± 0,0 até 10,0 ± 0,0	115,95 ± 5,28 até 7569,78 ± 439,72	Cotta, Rezende e Piovani, 2006
Rio de Janeiro - RJ	-----	40 até 69	Faria e Sanchez, 2001

<b>Guiana Francesa</b>	-----	0,08 até 0,18	Marchand et al., 2006
<b>Inglaterra</b>	0,01 até 1,4	5,92 até 93,7	Duquesne et al., 2006
<b>Lago Balaton – Hungria</b>	0,8 até 4,59 ± 0,22	72,6 até 310 ± 27	Nguyen et al., 2004
<b>Paris – França</b>	0,5 ± 0,38 até 1,90 ± 2,04	45 ± 16 até 125 ± 21	Grosbois et al., 2006
<b>Havana – Cuba</b>	1 até 4,3	39,3 até 189	Rieumont et al., 2005
<b>China - rios Lianjiang e Nanyang</b>	até 4.09 ± 3.92	47,3± 13,8 até 230 ± 169	Wong et al., 2007
<b>Queensland</b>	0,5 até 5	5 até 20	Moss e Contanzo, 2001
<b>ESTUÁRIO DE SANTOS E CUBATÃO</b>	1,14 ± 0,14 até 1,9 ± 0,13	35,83 ± 0,58 até 110,48 ± 0,38	<b>ESTE TRABALHO</b>
<b>TEL</b>	0,60	35,00	CCME, 2006
<b>PEL</b>	3,50	91,30	CCME, 2006

No âmbito nacional observa-se que apenas os sedimentos da área de minas de ouro e tungstênio de Bonfin, na cidade de Lajes-Rio Grande do Norte (Pereira e Souza Neto, 2005) e os sedimentos do estuário do rio Joanes, responsável por cerca de 40% do abastecimento de água da cidade de Salvador na Bahia (Santos, Queiroz e Mascarenhas, 1997) apresentaram valores para cádmio e chumbo abaixo daqueles capazes de provocar agressão ambiental. Ainda em Salvador, Paredes et al. (1995) analisando sedimentos da Baía de Todos os Santos, encontrou níveis de cádmio e chumbo significativamente elevados, diagnosticando uma situação crítica de contaminação por estes metais pesados na região.

Dornfeld (2002) estudando sedimentos do reservatório de Salto Grande na cidade de Americana, no estado de São Paulo, encontrou concentrações de cádmio relativamente altas, o que permitiu que a autora classificasse a região de moderada a altamente poluída para este metal pesado. Para o chumbo, ela afirmou que os valores obtidos estão abaixo dos valores de referência utilizados em seu estudo, porém, quando comparados com os limites sugeridos pelo CCME (2006) as concentrações estão acima do TEL, mas ainda abaixo do PEL.

No parque estadual turístico do Alto da Ribeira em São Paulo, Cotta, Rezende e Piovani (2006) encontraram altas concentrações de cádmio e chumbo em análises de sedimentos, e finalizaram afirmando que os valores estão acima dos indicados na literatura para sedimentos de outras regiões.

Robaina, Formoso e Pires (2002) obtiveram concentrações para cádmio e chumbo relativamente altas em sedimentos no vale do rio dos Sinos no Rio Grande do Sul, envolvendo as cidades de Campo Bom, Novo Hamburgo e São Leopoldo. Os autores concluíram que estão ocorrendo diferentes níveis de contaminação na região que transitam entre não poluído a fortemente poluído, dependendo do local de coleta.

Na esfera internacional, observa-se pelas análises de sedimentos em vários locais que apenas na região costeira da Guiana Francesa (MARCHAND et al., 2006), e nos rios do estuário de Queensland na Inglaterra (MOSS e CONTANZO, 2001) os valores encontrados para o chumbo estiveram abaixo dos limites recomendados pelo CCME (2006).

Duquesne et al. (2006) analisando a evolução da contaminação por metais pesados em sedimentos no canal de Bristol e no estuário de Severn na Inglaterra, concluíram que a concentração de metais pesados nos locais estudados está diminuindo progressivamente, tanto como um resultado da redução das atividades industriais com também devido ao controle ambiental das emissões.

Na França, nas proximidades do rio Sena em Paris, Grosbois et al. (2006) encontraram valores de concentrações de chumbo e cádmio abaixo do TEL (CCME, 2006). Entretanto, os autores fizeram um relato histórico avaliando a evolução espacial e temporal das concentrações de metais pesados entre 1994 e 2000 no local, e afirmaram que esta bacia hidrográfica provavelmente sofreu uma das maiores ações antrópicas estando entre uma das mais poluídas do mundo na década de 80.

Níveis altos de cádmio, inclusive acima dos valores encontrados neste estudo foram obtidos nas análises de sedimentos dos rios Lianjiang e Nanyang (Wong et al., 2007), na China, como também em rios da cidade de Havana em



Cuba (Rieumont et al., 2005) e no lago Balaton na Hungria (Nguyen et al., 2004). Todos estes autores caracterizaram as regiões estudadas como poluídas.

Na região estuarina de Santos e Cubatão há outros estudos epidemiológicos divulgando os teores de metais pesados em alguns bioacumuladores ambientais. É o caso do trabalho de Virga (2006) que estudando siris-azuis coletados ao longo do rio Cubatão encontrou teores altos de metais pesados apenas para o cromo. Ramos (2005) analisando folhas de vegetais típicos de mangue obteve altas concentrações de cádmio e cromo na maioria das amostras estudadas. Por outro lado, Toledo, Sakuma e Pregnoatto (1983) analisando amostras de peixes coletados na região, encontraram teores de cádmio muito baixos (menores que 0,03 ppm).

Quanto a estudos relacionados a metais pesados em sedimentos na região da Bacia do Rio Cubatão tem-se: Labunska et al. (1999) que quantificou poluentes em sedimentos, nas proximidades da indústria química Rhodia. Apesar de não observarem uma ocorrência significativa de cádmio encontraram contaminação por chumbo, variando no intervalo de 5,8 ppm a 39,5 ppm, classificando a região como poluída. Silva et al. (2006) analisaram a concentração destes contaminantes em sedimentos do rio Cubatão, correlacionando os seus resultados à sazonalidade das amostragens. Concluíram que os resultados sugerem uma maior concentração dos elementos analisados, incluindo, o cádmio e o chumbo, no verão e/ou na primavera.

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

O homem acostumado a agir pensando apenas em seu período de vida explorou de forma transformadora e, muitas vezes predatória a natureza, não se importando com as conseqüências prejudiciais dos seus atos. O planeta, no entanto já dá sinais claros de deterioração, diminuindo nos dias de hoje a qualidade de vida da população. Assim, é importante o processo de conscientização dos habitantes do planeta em relação ao meio ambiente, como algo a ser resolvido imediatamente ou o ser humano será responsável por sua extinção.

O exacerbado desenvolvimento industrial ocorrido nas últimas décadas tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação de nossas águas e solo, seja pelo descuido no tratamento de seus efluentes antes de despejá-los nos rios e mares, ou por acidentes e negligência cada vez mais freqüente, que propiciam o lançamento de poluentes no ambiente aquático.

Os metais pesados não podem ser destruídos pela natureza e são altamente reativos do ponto de vista químico. Os transtornos ecológicos, e seu impacto sobre a qualidade da água, ar, solo e alimentos proveniente da poluição química, se destacam no cenário global, e o reconhecimento científico destas ameaças sobre o meio ambiente, se refletem no processo de agravamento do equilíbrio saúde – doença tanto para seres humanos como para o ecossistema.

A demanda dos resíduos sólidos provocados pela sociedade atual depara-se numa fronteira que tem obrigado, não apenas as autoridades sanitárias e ambientais, como igualmente a população, a procurar recursos alternativos para um gerenciamento que atenda às recomendações técnicas e legais, em função dos riscos à saúde pública e ao meio ambiente.

A Organização Mundial da Saúde (OMS, 2001 apud MUÑOZ, 2002), na esfera da administração dos resíduos sólidos, distingue a necessidade de identificar os poluentes antagônicos, dentre os quais os metais pesados, considerados como contaminantes prioritários pela sua toxicidade, estabilidade ambiental, mobilidade e grau de bioacumulação. Além de caracterizar e quantificar estes contaminantes no meio ambiente, ações integrais devem servir de instrumentos, para se avaliar a influência que estes contaminantes representam para a saúde coletiva.

Nesse aspecto a presente pesquisa assume proeminente significado, não apenas no âmbito das informações alcançadas, como ainda, na indigência de se articular ações interdisciplinares e intersetoriais visando o equacionamento de problemas ambientais, os quais por sua vez, guardam estreita relação com a qualidade de vida.

Nesta investigação foi possível alcançar os objetivos propostos inicialmente, pela caracterização dos níveis de cádmio e chumbo em amostras de sedimentos coletadas na área em estudo. As informações geradas trazem novos conhecimentos sobre a situação ambiental do espaço estudado, no que se refere à presença de metais, e fornece subsídios para que se iniciem ações político-administrativas municipais para aquela área.

## **CONCLUSÃO**

A convivência dos seres vivos, em especial do homem, com os efeitos contaminantes dos metais pesados têm trazido implicações sérias à saúde. Assim, os resultados deste trabalho, que concluíram a elevação acima dos valores considerados inofensivos, dos níveis do cádmio e chumbo, nas amostras de sedimento de Santos e Cubatão poderão ser responsáveis pelos efeitos adversos nos organismos vivos presentes nestas localidades.

De acordo com Valle (1995 apud MUÑOZ, 2002 p. 02), a poluição ambiental pode ser definida como toda ação, ou omissão do homem, que através da descarga de material ou energia nas águas, solo e ar, cause um desequilíbrio nocivo no meio ambiente. Desta forma, pode-se classificar a região do estuário de Santos e Cubatão como poluída, uma vez que os níveis de cádmio e chumbo estão significativamente aumentados em relação aos limites recomendados internacionalmente.

Este texto possibilitou determinar informações relevantes à questão do gerenciamento de sedimentos, âmbito regional, e também, nacional, em função do conhecimento de parte de uma realidade ainda pouco explorada em nosso meio.

A informação prévia das áreas com elevados índices de poluição pode ser uma ferramenta útil nos estudos que avaliem a relação entre os agentes nocivos à saúde humana e ao meio ambiente, servindo como base para futuro estudos tais como: (1) identificar outras áreas contaminadas por metais pesados na baixada santista; (2) identificar as populações expostas à contaminação e as rotas de contágio presumíveis; (3) procurar relacionar o nível do teor destes metais com possíveis sintomas apresentados pela população; (4) georreferenciamento dos efeitos de exposição aos contaminantes ambientais sobre a saúde dos habitantes da região; (5) criar uma base de dados como fonte de subsídios para estudos epidemiológicos na população da região, e (6) proporcionar informações para campanhas de prevenção e conscientização como medida paliativa na melhoria da qualidade de vida da população.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABMC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MEDICINA COMPLEMENTAR. Biblioteca de Intoxicações. In: **Associação Brasileira de Medicina Complementar**. São Paulo, [2004-2006]. Disponível em: <[http://www.medicinacomplementar.com.br/Biblioteca\\_de\\_Intoxicacoes.asp](http://www.medicinacomplementar.com.br/Biblioteca_de_Intoxicacoes.asp)>. Acesso em 05: dez. 2006.

ADEYEYE, E.I. et al. Determination of some metals in clarias gariepinus (cuvier and vallenciennes), cyprinus carpio (L.) and oreochromis niloticus (L.) fishes in a polyculture fresh water pond and their environments. **Aquaculture**, v. 147, 1996. 205p.

AKSOY, A.; ÖZTÜRK, M.A. *Nerium oleander* L. as a biomonitor of lead and other heavy metals pollution in Mediterranean environments. **Elsevier**, v. 205, p. 145-150. 1997.

ATSDR – *Agency for toxic substances & disease registry* ou Agência para substâncias tóxicas e registro de doenças. In: **Lead**. Disponível em: <[http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts13.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts13.html)>. Acesso em: 12 abr. 2007.

\_\_\_\_\_. In: **Cadmium**. Disponível em: <[http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts5.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts5.html)>. Acesso em: 12 abr. 2007.

BECHARA, E.J.H. Chumbo, intoxicação e violência. In: INFORMATIVO CRQ – IV. São Paulo, jan./fev. 2004. Química. Disponível em: <[http://www.crq4.org.br/informativo/fevereiro\\_2004/pagina06.php](http://www.crq4.org.br/informativo/fevereiro_2004/pagina06.php)>. Acesso em: 04 dez. 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 1469 de 29 de dezembro de 2000. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. n.1E, Seção 1, p.19, 02 jan. 2001 e n.7E, Seção 1, p.26, 10 jan. 2001.

BRASIL. Ministério do trabalho. Portaria nº 12 de 06 de junho de 1983. Considerando que a experiência mostrou a necessidade de adequação das Normas Regulamentadoras vigentes à evolução dos métodos e ao avanço da tecnologia, resolve. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. 06 jun. 1983. Disponível em: <[http://www.mte.gov.br/legislacao/portarias/1983/p\\_19831006\\_012.pdf](http://www.mte.gov.br/legislacao/portarias/1983/p_19831006_012.pdf)>. Acesso em: 11 dez. 2006.

BRASIL. Decreto-Lei nº 55.871 de 26 de março de 1965. Determina limites máximos (em partes por milhão - ppm) de tolerância para contaminantes inorgânicos que podem ser encontrados nos alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. 09 abr. 1965. Seção 1, pt. 1, p. 3611.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo. **Sistema Estuarino de Santos e São Vicente**. Relatório Técnico, 2001.

CCME – *Canadian Council of Ministers of the Environment* ou Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente. **Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life**. Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/English/ceqg/sediment/default.cfm>>. Acesso em: 18 dez. 2006.

COSTA, A.C.A. **Avaliação de alguns aspectos do passivo ambiental de uma metalurgia de chumbo em Santo Amaro da Purificação, BA**. 2001. 152 f.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade federal da Bahia, Salvador.

COTTA, J.A.O.; REZENDE, M.O.O.; PIOVANI, M.R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45, jan/fev2006.

DEMAJOROVIC, J. **Sociedade de risco e responsabilidade sócio-ambiental: perspectivas para a educação corporativa**. São Paulo: SENAC, 2003.

DORNFELD, C.B. **Utilização de análises limnológicas, bioensaios de toxicidade e macroinvertebrados bentônicos para o diagnóstico ambiental do reservatório de Salto Grande (Americana, SP)**. 2002. 211 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental - Escola de Engenharia de São Carlos) – Universidade de São Paulo, São Carlos.

DUQUESNE, S. et al. Evidence for declining levels of heavy-metals in the Severn Estuary and Bristol Channel, U.K. and their spatial distribution in sediments. **Environmental Pollution**, v. 143, p. 187-196. 2006.

EFEITOS DO CÁDMIO. In: **Ambiente Brasil**. Curitiba, [2000-2006]. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&conteudo=./residuos/pilhas.html#cádmio>>. Acesso em: 06 dez. 2006.

ENVIRONMENTAL CHEMISTRY. In: **Environmental, Chemistry & Hazardous Materials News, Information & Resources**. Portland, [1995-2007]. Disponível em: <[http://72.30.186.56/language/translatedPage2?lp=en\\_pt&text=http%3A%2F%2Fenvironmentalchemistry.com%2Fyogi%2Fperiodic%2FCd.html&.intl=br&frame=translatedPage&who=gsp](http://72.30.186.56/language/translatedPage2?lp=en_pt&text=http%3A%2F%2Fenvironmentalchemistry.com%2Fyogi%2Fperiodic%2FCd.html&.intl=br&frame=translatedPage&who=gsp)>. Acesso em: 01 mai. 2007.

FARIA, M.M.; SANCHEZ, B.A. Geochemistry and mineralogy of recent sediments of Guanabara Bay (NE sector) and its major rivers - Rio de Janeiro State – Brazil. **Academia Brasileira de Ciência**. n. 73(1), p. 121-133. 2001.

FRUEHAULF, S.P. **Rhizophora mangle (mangue vermelho) em áreas contaminadas de manguezal da baixada santista**. 2005. 232 f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agrossistemas) – Universidade de São Paulo, Piracicaba.

GROSBOIS, C. et al. The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994–2000). **Science of the total environment**, v. 356, p. 22– 37. 2006.

HORTELLANI, M.A. et al. Evaluation of Mercury Contamination in Sediments from Santos - São Vicente Estuarine System, São Paulo State, Brazil. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6A, p. 1140-1149, 2005.

JESUS, H.C. et al. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-386. maio/jun 2004.

KARADEDE, H.; UNLU, E. Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Ataturk Dam Lake (Euphrates), Turkey. **Chemosphere**, v. 41, 2000. 1371p.

LABUNSKA, I. et al. **Identificação e significado ambiental de poluentes orgânicos e metais pesados encontrados as amostras relacionado com a Rhodia S.A., Cubatão e São Vicente, Brasil, 1998**. Universidade de Exter, Reino Unido, 1990. 17 p.

LAUWERYS, R.R. et al. Cadmium: Exposure markers as predictors of nephrotoxic effects. **Clinical Chemistry**, v. 40, p. 1391-4. 1994.

LOURENÇO, R.W.; LANDIM, P.M.B. Mapeamento de áreas de risco à saúde pública por meio de métodos geoestatísticos. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 21, n. 1, p. 150-160. 2005.

MAPA da Baixada Santista. In: **Prefeitura municipal de Santos**. [Santos, 2006?]. 1 mapa, color. Disponível em: <<http://www.santos.sp.gov.br/metropolizacao/metropolizacao.php>>. Acesso em: 10 dez. 2006.

MAPA da região estuarina de Santos e São Vicente. In: **Wikipedia**. [São Paulo, 2006?]. 1 mapa, color. Disponível em: <[http://pt.wikipedia.org/wiki/Imagem:SaoPaulo\\_RM\\_BaixadaSantista.svg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Imagem:SaoPaulo_RM_BaixadaSantista.svg)>. Acesso em: 06 dez. 2006.



MAPA de Cubatão. In: **NOVOMILENIO**. [Cubatão, 2006?]. 1 mapa, color. Disponível em: <<http://www.novomilenio.inf.br/cubatao/cfotos/cmapa01b.jpg>>. Acesso em: 21 out. 2006.

MARCHAND, C. et al. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. **Marine chemistry**. ISSN 0304-4203, CODEN MRCHBD, v. 98, n. 1, p. 1-17. 2006.

MOSS, A.; CONTANZO, S. Levels of heavy metals in the sediments of Queensland rivers, estuaries and coastal waters. **Environment technical report**. RE 200, n. 20. 1998.

MUÑOZ, S.I.S. **Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP – avaliação dos níveis de metais pesados**. 2002. 158 f. Tese (Doutorado em Enfermagem na Saúde Pública – Linha de Pesquisa: Saúde Ambiental) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

NGUYEN, H.L. et al. Heavy metals in Lake Balaton: water column, suspended matter, sediment and biota. **Science of the total environment**, v. 340, c. 1-3, p. 213-230. mar., 2005.

OLIVARES-RIEUMONT, S. et al. Assessment of heavy metal levels in Almendares River sediments-Havana City, Cuba. **Water Research**, v. 39, p. 3945–3953. 2005.

PAREDES, J.F. et al. Heavy metals in estuarine sediments mangrove swamps of the Subaé and Paraguaçu Tributary rivers of Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. **Cetem**, Série Tecnologia Ambiental, v. 9. 2005.

PEREIRA, L.B.F.; SOUZA NETO, J.A. Distribuição de metais pesados e cianeto total em sedimentos de drenagem de pilhas de rejeito na área da mina de ouro e tungstênio de Bonfim, Lajes – RN. X CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA E II SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL, 2005, Porto de Galinhas. **Anais...** Pernambuco, 2005.

QUEVAUVILLER, P.; MAIER, E.A.; GRIEPINK, B. Quality assurance for environmental analysis. **Elsevier**, Amsterdam. 1995.

RAMOS, M.G.M. Determinação dos teores de metais pesados em plantas típicas dos mangues do Rio Cubatão, SP. 2005. 41 f. Tese (Mestrado em Saúde Coletiva) – Universidade Católica de Santos, Santos.

RIEUMONT, S.O. et al. Assessment of heavy metal levels in Almendares River sediments Havana City, Cuba. **Water Research**, v. 39, 2005. 3945p.

ROBAINA, L.F.; FORMOSO, M.L.L.; PIRES, C.A. Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental no Vale do Rio dos Sinos – RS. **Instituto Geológico**. São Paulo, v. 23(2), p. 35-47. 2002.

ROUSSIEZ, V. et al. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on <sup>133</sup>Cs normalization and lead isotope measurements. **Environmental Pollution**, v. 138, p. 167-177. 2005.

SANCHES, L.E. Revitalização de áreas contaminadas. In: Moeri, E.; Coelho, R.; Marker, A. **Remediação e revitalização de áreas contaminadas, São Paulo**. São Paulo:Signus, 2003.

SANTOS, A.L.P.; QUEIROZ, A.F.S.; MASCARENHAS, L.S. Concentrações de metais pesados em sedimentos de manguezais do estuário do rio Joanes – BA, subsídios para estudos de monitoramento em regiões do litoral norte da Bahia. **Sitientibus**, n. 17, p. 197-204. 1997.

SAÚDE OCUPACIONAL E SEGURANÇA AMBIENTAL. In: Intoxicação por chumbo. **INFORMATIVO TÉCNICO**. v. 1, 27.ed. Sumaré, dez. 2005. Saúde Ocupacional. Disponível em: <[http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/pt\\_BR/SaudeOcupacional/Home/Doc/Informativo-3M/Atuais/?PC\\_7\\_0\\_2VA7\\_assetId=1114286833078](http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/pt_BR/SaudeOcupacional/Home/Doc/Informativo-3M/Atuais/?PC_7_0_2VA7_assetId=1114286833078)>. Acesso em: 04 dez. 2006.

SILVA, W.L. et al. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). **Química Nova**. v. 29, n. 2, 2006.

TEÓDULO, M.J.R. et al. Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e sedimentos de um estuário tropical sob a influência de um

complexo industrial portuário, Pernambuco, Brasil. **Estudos Geológicos**, v. 13, p. 23-34. 2004.

TOLEDO, M.; SAKUMA, A.M.; PREGNOLATTO, W. Aspectos da contaminação por cádmio em produtos do mar coletados no Estuário de Santos, Baía da Guanabara e Baía de Todos os Santos. **Instituto Adolfo Lutz**. v. 43, p. 15-24, 1983.

VIRGA, R.H.P. **Análise quantitativa de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Pb e Zn) em siris-azuis do gênero Callinectes sp (Crustácea, portunidade), provenientes do rio Cubatão, Cubatão, São paulo, Brasil**. 2006. 105 f. Tese (Mestrado em Saúde Coletiva) – Unversidade Católica de Santos, Santos.

VOGEL, A.I. **Análise química quantitativa**. 6.ed. Rio de Janeiro:LTC, 2002.462p.

WHO. Cadmium: Environmental Aspects. In: ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 135. International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1992. Disponível em: <<http://inchem.org/documents/ehc>>. Acesso em: 20 abr. 2002.

WIKIPEDIA. In: Enciclopédia Livre **Wikipedia**, [2001 - última atualização em 24 nov. 2006]. Disponível em: <[http://pt.wikipedia.org/wiki/P%C3%A1gina\\_principal](http://pt.wikipedia.org/wiki/P%C3%A1gina_principal)>. Acesso em: 01 dez. 2006.

WONG, C.S.C. et al. Trace metal contamination of sediments in an e-waste processing village in China. **Environmental Pollution**, v. 145, p. 434-442. 2007.