

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS**

Thais Petareli Garbulho

**Determinação de elementos potencialmente tóxicos em  
sedimentos do sistema estuarino de Santos e São Vicente.**

Trabalho de Conclusão de Curso

Santo André – SP

2019

Thais Petareli Garbulho

**Determinação de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos do sistema estuarino de Santos e São Vicente.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química da Universidade Federal do ABC, junto a Disciplina NHT4046-15 Trabalho de Conclusão de Curso em Química, como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Heloisa França Maltez

Santo André – SP

2019

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família (minha mãe Maristel, meu pai Sidnei e meu irmão Lucas) por me apoiarem e me incentivarem em cada passo desta longa caminhada, estando sempre lá quando precisei.

Aos meus colegas de graduação, pela força, compreensão e amizade durante esses anos, sem vocês esta jornada não teria graça.

À minha orientadora Heloisa pela oportunidade de realização desse trabalho, além do tempo e paciência oferecidos e disposição em me conduzir durante o processo.

Ao Prof. Dr. Ítalo Braga de Castro da UNIFESP (Campus Baixada Santista) pela colaboração e pelas amostras cedidas, sem as quais não haveria este estudo.

Aos membros do grupo EnvironMetalsBR pelo apoio e, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo 2016/10060-9).

## RESUMO

O Sistema Estuarino de Santos e São Vicente (SESS), por estar localizado próximo ao polo industrial de Cubatão (São Paulo, Brasil), vem sofrendo as consequências do descarte de materiais potencialmente tóxicos em seus rios, estuários e mar. Seus sedimentos são analisados anualmente pela CETESB e também por pesquisadores da área e os resultados são pouco positivos. Os estudos dos sedimentos são úteis por fornecerem informações históricas do passado natural e da poluição causada pelo homem. Além de servir de suporte para investigação ambiental forense e refletirem a qualidade de um sistema e histórico hidrológico e químico. As amostras de sedimentos foram coletadas em diferentes pontos do SESS em 2015 e o ensaio para determinação das concentrações totais foi feito em triplicata. Para realização das análises utilizou-se a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). As concentrações de elementos como Cr, Cd, Co, Cu, Ni, Zn, Pb, V e As foram avaliadas neste trabalho e os resultados apresentados foram discutidos com base na resolução 454/12 do Conselho Nacional do Meio Ambiente e no guia de qualidade de sedimentos elaborado pelo Canadá, que também é parâmetro de avaliação para a CETESB. Verificou-se que a concentração dos elementos Cu ( $102,4 \text{ mg Kg}^{-1}$ ), Zn ( $650,6 \text{ mg Kg}^{-1}$ ), Pb ( $47,1 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) e As ( $14,3 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) estão acima do que é considerado poluído para sedimentos. Isso representa um risco não apenas para a biota local, pois mesmo o cobre sendo um elemento essencial, quando presente em concentrações elevadas é considerado tóxico, assim como o chumbo, que possui caráter tóxico e tem potencial carcinogênico e teratogênico. Essas concentrações elevadas podem causar bioacumulação desses contaminantes em organismos aquáticos, prejudicando o ecossistema.

**Palavras chave:** Poluição ambiental, sedimento, ICP-MS, estuário.

## ABSTRACT

The Santos and São Vicente Estuarine System (SESS), being located near the industrial center of Cubatão (São Paulo, Brazil), has been suffering the consequences of the disposal of potentially toxic materials in its rivers, estuaries and sea. Its sediments are analyzed annually by CETESB and also by researchers in the area and the results are not very positive. Sediment studies are useful in providing historical information on the natural past and man-made pollution. Further to supporting forensic environmental research and reflecting the quality of a system and hydrological and chemical history. Sediment samples were collected at different points of SESS in 2015 and the assay for determination of total concentrations was done in triplicate. The analyzes were performed using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The concentrations of elements such as Cr, Cd, Co, Cu, Ni, Zn, Pb, V and As were evaluated in this paper and the results presented were discussed based on the Resolution 454/12 of the National Environment Council and the sediment quality guide prepared by Canada, which is also an evaluation parameter for CETESB. The concentration of Cu ( $102.4 \text{ mg Kg}^{-1}$ ), Zn ( $650.6 \text{ mg Kg}^{-1}$ ), Pb ( $47.1 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) and As ( $14.3 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) are above what is considered polluted for sediment. This poses a risk not only to local biota, as even copper being an essential element, when present in high concentrations is considered toxic, as well as lead, which is toxic and has carcinogenic and teratogenic potential. These high concentrations can bioaccumulate these contaminants in aquatic organisms, harming the ecosystem.

**Keywords:** Environmental pollution, sediment, ICP-MS, estuary.

## LISTA DE ABREVIATURAS

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment,

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

ICP-MS - Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado

LOD - Limite de Detecção

LOQ - Limite de Quantificação

PEL - *Probable Effect Level*

PTFE - Politetrafluoretileno

SEES - Sistema Estuarino de Santos e São Vicente

SQG – Guia de Qualidade de Sedimento

TEL - *Threshold Effect Level*

VRAPD - Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	8
2.1 Objetivos específicos .....	8
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	8
3.1 Coleta das amostras .....	8
3.3 Determinação das concentrações totais .....	10
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	11
4.1 Condições Analíticas .....	11
4.2 Concentrações Totais .....	13
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	20
<b>6. PERSPECTIVAS</b> .....	20
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	21
<b>ANEXO A</b> – Tabela retirada do Guia de Qualidade de sedimentos estabelecido pela legislação brasileira, CONAMA (454/2012), usada para avaliar a qualidade dos sedimentos analisados.....	24
<b>ANEXO B</b> – Tabela retirada do Guia de Qualidade de sedimentos estabelecido pela legislação canadense, CCME, usada para avaliar a qualidade dos sedimentos analisados.	25
<b>ANEXO C</b> – Tabela retirada do certificado do material de referência .....	28
<b>ANEXO D</b> - Comparação dos pontos de coleta das amostras S11 e S12, destacados em amarelo, com a localização de indústrias e terminais na Baixada Santista (São Paulo-Brasil), em 1999, com potencial capacidade de contaminação do sistema Estuarino Santos/São Vicente.....	29
<b>ANEXO E</b> - Comparação do ponto de coleta da amostra S4, destacado em amarelo, com a localização de indústrias e terminais na Baixada Santista (São Paulo-Brasil), em 1999, com potencial capacidade de contaminação do sistema Estuarino Santos/São Vicente. ....	30

## 1. INTRODUÇÃO

Estuários e suas áreas úmidas vizinhas são corpos de água normalmente encontrados onde um rio ou riacho de água doce se encontra com o oceano, quando a água doce e a água do mar se combinam, a água torna-se salobra ou ligeiramente salgada. Os estuários abrigam comunidades únicas de plantas e animais que se adaptaram à água e estão entre os ecossistemas mais produtivos do mundo. (MCLUSKY; ELLIOTT, 2004; MITHTHAPALA, 2013).

Os sedimentos destes estuários funcionam como grandes filtros para a extração de poluentes, excesso de nutrientes e dejetos transportados do esgoto municipal e industrial para o interior e escoamento de águas. Sedimentos coesivos (capazes de flocular entre si, <20–30 µm de tamanho) têm propriedades que os sedimentos mais grosseiros e não coesivos não têm (a lama, por exemplo, é feita de partículas <62,5 µm ou 1/16 mm de diâmetro e areia de partículas entre 62,5 µm e 2 mm de diâmetro). Sedimentos coesivos e material biológico podem aderir e formar agregados, amplamente espalhados em estuários e ambientes costeiros (OUIILLON, 2018)

Importantes processos ocorrem nos estuários, essas são áreas de acumulação de metais traço naturais e de atividades antrópicas. Uma vez que os elementos se acumulam no sedimento, torna-se parte do processo biogeoquímico e do ciclo dos oceanos, podendo permanecer por milhões de anos antes de fazer parte do próximo ciclo hidrológico. (OUIILLON, 2018)

Os estudos dos sedimentos são úteis por fornecerem informações históricas do passado natural e da poluição causada pelo homem. Além de servir de suporte para investigação ambiental forense e refletirem a qualidade de um sistema e histórico hidrológico e químico. (OUIILLON, 2018)

Organismos bentônicos presentes no ecossistema estuarino ingerem (filtram) a água onde se encontram os metais dissolvidos, portanto esses contaminantes dissolvidos são depurados do sedimento. Outro fator que deve ser observado, é que dependendo do hábito alimentar e trato digestivo dos organismos aquáticos, a bioacumulação de metais pode ser viabilizada mesmo a partir da fase sólida uma vez que muitos organismos ingerem os particulados e promovem uma verdadeira extração desses elementos ligados (por processos de adsorção/complexação) às



partículas do sedimento (SILVÉRIO, 2003). Animais filtradores como ostras e cracas filtram vários litros de água por hora e, conseqüentemente, podem concentrar de 10 a  $10^5$  vezes vários contaminantes em seus tecidos, com relação à água do mar (NIENCHESKI *et al*, 2014).

Historicamente a atratividade das regiões costeiras condicionou o estabelecimento das primeiras aglomerações humanas nessas áreas, as quais evoluíram em geral de maneira não planejada, essas aglomerações levaram a formação de grandes metrópoles. Este processo faz com que estas regiões se tornassem locais estratégicos para o desenvolvimento ocupacional e de atividades industriais. No entanto, a utilização inadequada de tais recursos tem afetado o equilíbrio desses ecossistemas (SARTORETTO, 2014).

A introdução direta ou indireta de substâncias e de energia gerada pelo homem podem atingir níveis de concentração que causam a contaminação do estuário, com efeitos nocivos aos recursos vivos, riscos à saúde humana (GESAMP, 1995). Determinados elementos atuam como micronutrientes ( Fe, Co, Cu e Zn ) e apresentam papel importante nos ciclos biogeoquímicos dos macronutrientes, ( N, P e Si ), mas quando estão presentes em concentrações altas, acarretam efeitos nocivos à fauna bentônica, que se encontra associada ao meio sedimentar e conseqüentemente no crescimento e composição da vegetação ao seu redor, na vida do homem e de outros seres vivos (SANTOS *et al* 2017)

O cádmio, por exemplo, é essencial para alguns animais, porém em concentrações baixas, em concentrações mais elevadas é considerado tóxico e carcinogênico para humanos. O cromo, assim como o cádmio, é um elemento essencial para alguns organismos, podendo ser encontrado sob a forma  $Cr^{+3}$ , considerada não perigosa, ou sob a forma  $Cr^{+6}$ , considerado tóxico, podendo formar compostos cancerígenos. (CARVALHO, 2014)

O cobre também é um elemento essencial, faz parte de metaloenzimas e outras proteínas. É encontrado em sedimentos, ligado a matéria orgânica e quando presente em concentrações elevadas é considerado tóxico. O zinco também desempenha papel importante nas atividades enzimáticas, hormonal, entre outros. Apresenta baixa toxicidade e deste modo, não se conhecem suas formas tóxicas.

Níquel é um elemento de grande importância para os organismos, seus compostos de  $Ni^{2+}$  não são considerados tóxicos, porém os outros podem ser extremamente tóxicos ou cancerígenos. Já para o chumbo, não existem

comprovações de que este seja essencial para humanos. Possui caráter tóxico e tem potencial carcinogênico e teratogênico. (CARVALHO, 2014)

O arsênio é um elemento de caráter tóxico ainda que o metabolismo de alguns seres vivos seja capaz de transformar as formas inorgânicas tóxicas do arsênio, em compostos orgânicos menos tóxicos. Sua toxicidade aumenta de compostos de  $As^{5+}$  para  $As^{3+}$ . (CETESB, 2017)

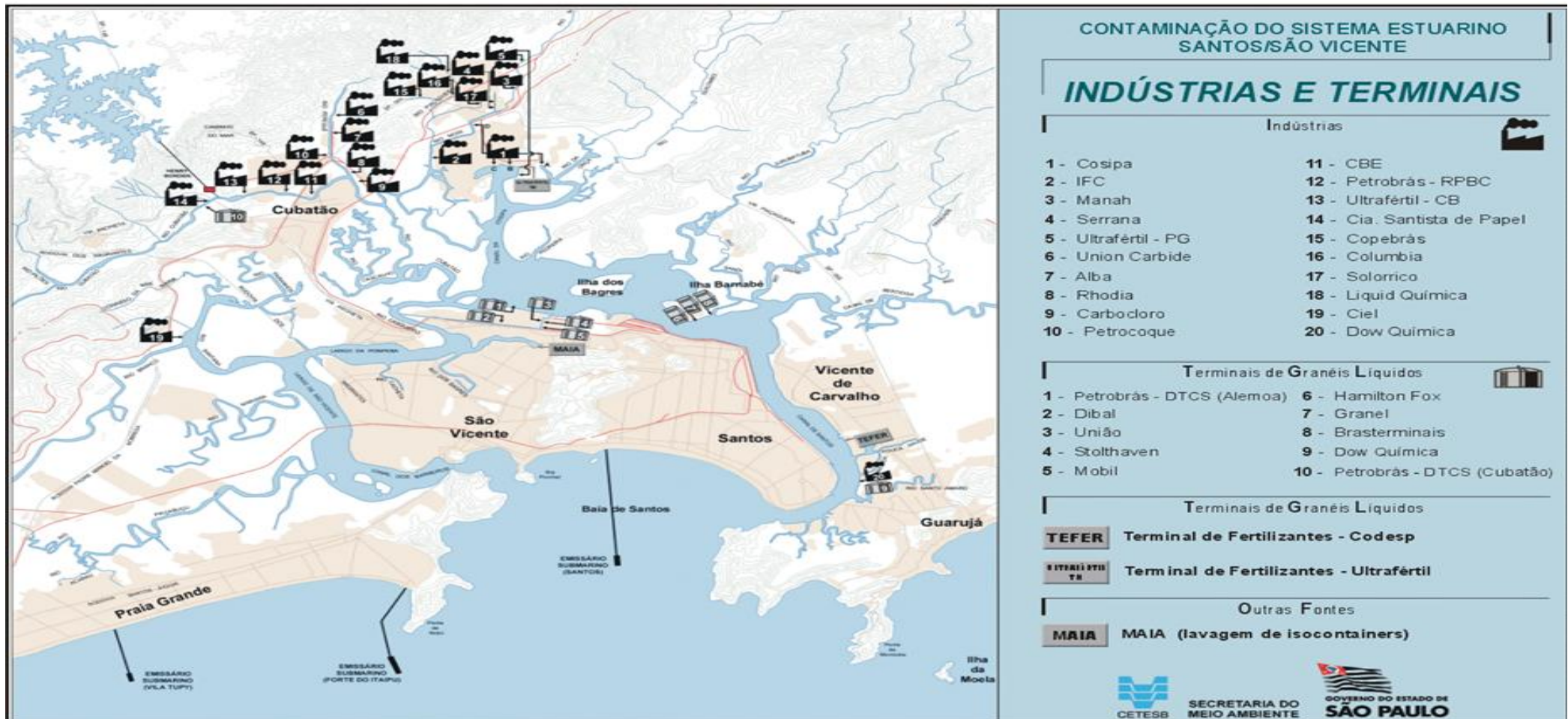
O cobalto é um nutriente essencial em baixas concentrações para mamíferos, incluindo o ser humano, sua forma essencial é encontrada na vitamina B12. A exposição a concentrações altas de cobalto pode causar efeitos como náusea, vômito e diarreia e dano ao fígado e dermatite alérgica. (CETESB, 2017)

Dentre as atividades que podem ocasionar impactos ambientais na área estuarina; em diferentes magnitudes sobre biota, água e sedimento, estão: o processo de dragagem do canal de navegação; disposição de diversos resíduos portuários; navegação; ocorrência de acidentes como derrames, incêndios e perdas de cargas; e descarga de resíduos pontuais ou difusos provenientes de plantas industriais instaladas ao redor da região portuária (MCLUSKY; ELLIOTT, 2004).

A baía de Santos é delimitada pelas praias de Santos e São Vicente. Recebe águas do estuário de Santos e São Vicente, pelas desembocaduras do canal de Santos e do canal dos Barreiros constituindo-se numa área de mistura da água do mar com as águas salobras vindas do continente. Além da poluição produzida pelo Porto de Santos e pelas indústrias da região de Cubatão, outra fonte de poluição são os esgotos domésticos lançados tanto no estuário quanto pelo emissário submarino cuja saída do efluente está localizada a 4 km da costa, no centro da baía. Todos esses fatores contribuem para que este ambiente se apresente bastante impactado (CETESB, 2015).

Essa região contempla muitas indústrias com potencial de emissão de elementos potencialmente tóxicos como: Cu, Mn, Ni e Zn proveniente de indústrias siderúrgicas, refinarias de petróleo com potencial de emissão de Cu, Cr, Ni, Hg, e Zn, indústrias de fertilizantes que podem emitir Pb, Ni e Zn, além de indústrias químicas e petroquímicas com potencial de emissão de Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn, e Hg. A localização das principais indústrias da região é apresentada na Figura 1 (SARTORETTO, 2014; CETESB 2001).

Figura 1- Localização de indústrias e terminais na Baixada Santista (São Paulo-Brasil), em 1999, com potencial capacidade de contaminação do sistema Estuarino Santos/São Vicente.



Fonte: CETESB (2001).

O Porto de Santos encontra-se nessa região, maior porto da América Latina, possui uma extensão de cerca de 10 Km a partir da Baía de Santos e contribui para a poluição local, pois nessas regiões portuárias as possíveis fontes de contaminação englobam o armazenamento de mercadorias, operações de limpeza de tanques, lavagens de porões, despejos de navios atracados e as perdas de substâncias nas operações de carga e descarga (SARTORETTO, 2014).

Durante décadas as indústrias do parque industrial de Cubatão emitiram diferentes tipos de poluentes e resíduos tóxicos para o ser humano, tanto no ar, no solo e nos corpos d'água da região. Tais resíduos se constituem em óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, monóxido e dióxido de carbono, metano, hidrocarbonetos diversos, diversos tipos de organoclorados e fenóis clorados, fluoretos, aldeídos, ácidos, metais tóxicos e poeiras (material particulado). Assim, gases, vapores e poeiras foram emitidos às toneladas por décadas e contaminaram toda a região ao redor das fontes, como as áreas de cobertura vegetal, rios, mangues, a baía de Santos e seus sedimentos, bem como bairros destas cidades (WUANA; OKIEMEN, 2011).

Devido à capacidade acumulativa desses elementos potencialmente tóxicos, a presença elevada de metais traço pode ocasionar efeitos adversos aos ecossistemas estuarinos e, conseqüentemente, ao ser humano. Portanto, as determinações quantitativas destes elementos em amostras de água e sedimento são de grande importância, através da análise de metais em sedimentos, é possível entender os processos biogeoquímicos nos ecossistemas, identificando as possíveis mudanças devido às atividades antrópicas e, deste modo são de fundamental importância para o entendimento dos impactos causados pela ação humana. (BARBOSA; WALLNER-KERSANACH; BAUMGARTEN, 2012)

Para realizar as determinações elementares temos diferentes técnicas espectrométricas como a espectrometria de absorção atômica em chama, a espectrometria atômica com forno de grafite, a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), entre outras. A escolha da técnica de ICP-MS se deve por sua excelente capacidade de determinação multielementar com elevada detectabilidade e alta frequência analítica (SKOOG, 2014; LINGE; JARVIS, 2009).

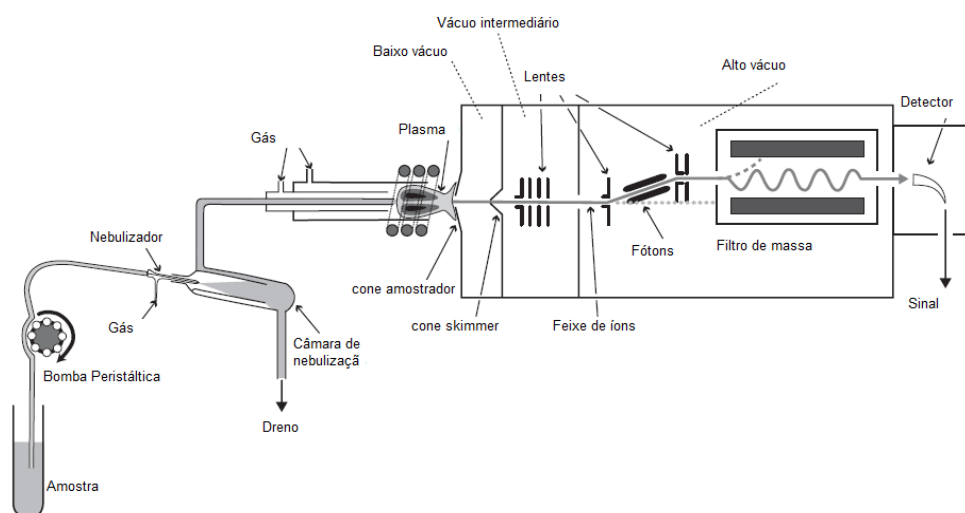
O princípio básico do ICP-MS é a diferenciação elementar com base na massa atômica. A espectrometria de massa (MS) não consegue diferenciar entre

átomos neutros e por isso os átomos devem primeiro ser ionizados para formar partículas positivamente carregadas. No ICP-MS (Figura 2), este passo de ionização é realizado usando um plasma indutivamente acoplado (ICP), uma fonte de ionização de alta temperatura (SKOOG, 2014; LINGE; JARVIS, 2009).

Após a etapa de ionização, os íons são transportados para o espectrômetro de massas, para que sejam separados em função da sua razão massa/carga ( $m/z$ ) e então são detectados. A geração de um número tão grande de íons carregados positivamente é o que permite que o ICP-MS atinja limites de detecção na ordem de partes por trilhão (ppt). Na Figura 2 é possível ver um esquema de componentes do ICP-MS (SKOOG, 2014; LINGE; JARVIS, 2009).

A amostra é então inserida (com auxílio da bomba peristáltica) e passa por um nebulizador usado para dispersar a solução num aerossol fino com auxílio do gás de nebulização. O aerossol formado passa pela câmara de nebulização onde são removidas gotas maiores do aerossol e parte do solvente. A amostra convertida em aerossol passa pelo plasma, um gás altamente ionizado, geralmente, formado por argônio, por ser relativamente inerte (SKOOG, 2014; LINGE, JARVIS, 2009)

Figura 2- Esquema de componentes do ICP-MS.



Fonte: Adaptado de LINGE; JARVIS (2009).

Os íons são então extraídos do plasma através de uma interface de duas fases, sendo a primeira composta por um cone amostrador que fica em contato direto com o plasma, onde depois de passar pelo cone amostrador, o gás de plasma

se expande como um jato supersônico para uma região de menor pressão e chega a segunda, cone skimmer, localizada diretamente atrás do cone amostrador (SKOOG, 2014), (LINGE; JARVIS, 2009).

Depois de passar pelos cones, os íons encontram série de placas ou anéis de metal, cada um com uma tensão específica, cuja função é focalizar e transpor os íons para um analisador de massas. O conjunto de lentes pode estar localizado na região de alto vácuo ou diretamente atrás do skimmer, a fim de extrair os íons da região de interface. (SKOOG, 2014; LINGE; JARVIS, 2009)

Para quantificar cada elemento, os íons devem ser separados do feixe de íons e contados. Um espectrômetro de massa é capaz de distinguir entre íons diferentes com base na razão massa/carga ( $m/z$ ). O espectrômetro de massa mais comum usado no ICP-MS é o filtro de massa do tipo quadrupolo, constituído por quatro hastes metálicas suspensas paralelamente e equidistantes, onde cada haste é eletricamente conectada à haste diretamente oposta e as tensões são aplicadas a ambos os pares de hastes. (SKOOG, 2014; LINGE; JARVIS, 2009)

Os íons são então contados por contagem de pulso onde cada íon é convertido em um pulso elétrico discreto. O número de pulsos está relacionado com o número de íons presentes na amostra e pode ser convertido numa concentração absoluta comparando o sinal de uma amostra com o de um padrão de referência de calibração. (SKOOG, 2014; LINGE; JARVIS, 2009)

Portanto, esta pesquisa justifica-se na necessidade de se conhecer o nível de contaminação da baía de Santos e então avaliar se o nível de toxicidade apresenta algum risco para o equilíbrio do ecossistema local; uma vez que os sedimentos fazem parte dos ciclos biogeoquímicos, com transporte de macro e micro nutrientes e seu estudo serve como base para determinar anomalias e fontes de contaminação.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho foi determinar a concentração de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Co, V e As nas amostras de sedimentos em diferentes pontos do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, conforme Figura 3.

### **2.1 Objetivos específicos**

Comparar os valores encontrados nas amostras analisadas com os valores preconizados pela resolução 454/12 do Conselho Nacional do Meio Ambiente e verificar se estão dentro dos padrões estabelecidos.

Comparar os valores encontrados nas amostras analisadas com os critérios de qualidade estabelecidos pela legislação canadense e verificar se estão dentro dos padrões.

Buscar na literatura pesquisas relacionadas e comparar com os resultados obtidos, bem como avaliar se houve mudanças em relação aos valores de concentrações obtidos.

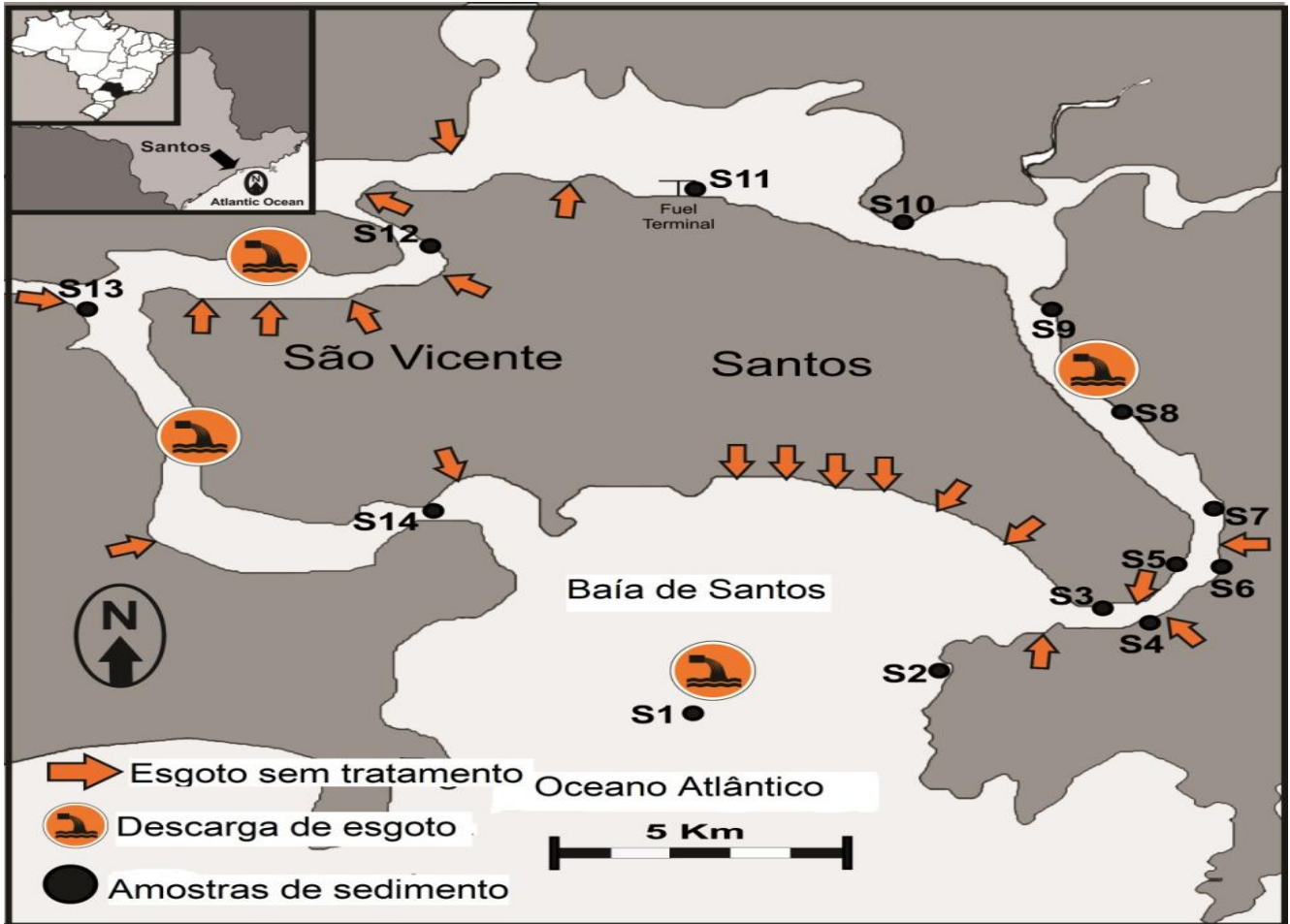
## **3. METODOLOGIA**

### **3.1 Coleta das amostras**

As amostras de sedimentos superficiais foram obtidas em 14 pontos da amostragem localizados ao longo do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente (SESS), conforme mostra a Figura 3. Esses pontos estão sujeitos a diferentes fontes de contaminação considerando a presença de marinas, terminais portuários, terminais de combustíveis, atividades de pesca, aportes de esgoto doméstico, efluentes industriais, atividades turísticas na área de estudo. Em todos os locais, as amostras de sedimentos superficiais (2 cm superiores) foram coletadas em dezembro de 2015 usando uma draga de aço inoxidável tipo "Eckman". Após a amostragem, os sedimentos foram armazenados em recipientes plásticos e congelados (-20 °C) para posterior análise. Antes das análises as amostras foram ainda liofilizadas.



Figuras 3 – Locais de amostragem do sedimento superficial ao longo do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente (São Paulo-Brasil).



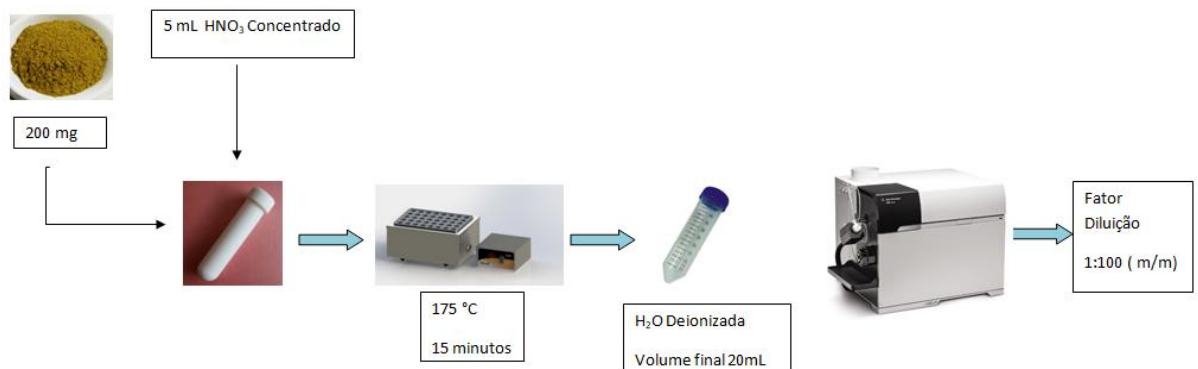
Fonte: Adaptado de Pusceddu, et al, 2019.

### 3.2 Digestão das amostras

Separou-se a quantidade necessária de tubos a ser utilizada para as análises, limpou-se em banho ácido ( $\text{HNO}_3$  15% v/v) durante 24 h. Depois disso, enxaguou-se todos os materiais com água ultra-pura e depois, secou-se em câmara de fluxo laminar (Filterflux, Brazil). O preparo das amostras foi realizado conforme descrito por Segura e colaboradores (2016), com pequenas modificações, conforme Figura 4.



Figura 4 – Fluxograma do procedimento realizado em laboratório para a digestão das amostras.



Pesou-se cerca de 200 mg de amostra de sedimento seco em tubo de digestão de politetrafluoretileno (PTFE), de maneira que para cada amostra havia uma triplicata. Adicionou-se 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, subdestilado (DST-100, Savillex, USA) em cada um dos tubos, fechou-se os frascos e as amostras ficaram no bloco digestor à 175 °C por 15 minutos, procedimento realizado na capela. Ao término da digestão e resfriamento, os tubos foram abertos e transferiu-se o conteúdo dos tubos de PTFE para tubos tipo falcon, anteriormente pesados, tomando o cuidado de lavar as paredes com água deionizada de alta pureza. Avolumou-se com água ultrapura até a marca de 20 mL e pesou-se novamente. Prepararam-se as soluções do branco do mesmo modo que as amostras, porém sem acrescentar o sedimento. O material de referência utilizado foi o ERM-CC141 - Loam soil (*trace elements*), vide anexo C, para validar a metodologia de preparo das amostras, preparando-o com o mesmo procedimento realizado com as amostras. A determinação das concentrações totais das amostras foi feita por meio da técnica de ICP-MS.

### 3.3 Determinação das concentrações totais

A determinação da concentração total dos elementos Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Co, V e As foi feita usando ICP-MS (Agilent Technologies, modelo 7900). As condições instrumentais podem ser vistas na Tabela 1 e a curva de calibração foi preparada com a solução multielementar padrão (PerkinElmer, Inc.) contendo todos os analitos de interesse, nas concentrações de 1, 5, 10, 20, 50 e 100 µg L<sup>-1</sup>.

Tabela 1- Parâmetros operacionais do ICP-MS para a determinação das concentrações totais.

CONDIÇÕES DO PLASMA	Potencia de radiofrequência (W)	1550
	Amostragem da tocha (mm)	10,0
	Vazão do gás de nebulização (L/min)	1,01
	Velocidade da bomba peristáltica (rps)	0,10
	Temperatura da câmara de nebulização ( °C)	2
CONDIÇÕES DA CÉLULA DE COLISÃO	Modo "No Gas"	
	Fluxo de Hélio (mL/min)	0
	Energia de discriminação (V)	5
	Elementos: <sup>59</sup> Co, <sup>111</sup> Cd, <sup>206</sup> Pb,	
	Modo "Helium"	
	Fluxo de Hélio (mL/min)	5
	Energia de discriminação (V)	5
	Elementos: <sup>51</sup> V, <sup>52</sup> Cr, <sup>60</sup> Ni, <sup>63</sup> Cu, <sup>66</sup> Zn , <sup>75</sup> As	

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Condições Analíticas

A Tabela 2 mostra as condições analíticas para a determinação das concentrações totais dos elementos nos sedimentos. O coeficiente de correlação (**r**) mede a qualidade do ajustamento da linha de regressão, podendo variar de 0 a 1; neste caso vê-se que a maioria dos valores de **r** foram 1 ou próximos de 1, o que indica uma ótima qualidade das curvas utilizadas. O limite de detecção (LOD) corresponde à menor concentração ou massa do analito na amostra que produz um sinal distinguível do sinal do branco. O LOD foi calculado seguindo a equação 1. O limite de quantificação (LOQ) é a mais baixa concentração de analito que pode ser determinada quantitativamente com um nível aceitável de precisão e foi calculado seguindo a equação 2 (BRITO et al., 2003).

Sendo **α** o coeficiente angular da curva de calibração e **sd** o desvio padrão das **n** medidas do branco:

$$\text{LOD} = 3 \text{ sd} / \alpha \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{LOQ} = 10 \text{ sd} / \alpha \quad \text{Equação 2}$$

Tabela 2– Equações das curvas analíticas, coeficiente de correlação linear (r), limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) para os analitos determinados por ICP-MS.

Analito	Equação da Reta	R	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
V	$y = 336,47 * x + 34,98$	0,99	0,07	0,26
Cr	$y = 481,10 * x + 334,85$	0,99	0,28	0,93
Co	$y = 901,91 * x + 8,33$	1,0	0,01	0,03
Ni	$y = 268,59 * x + 1064,56$	1,0	0,77	2,57
Cu	$y = 781,31 * x + 2725,71$	1,0	0,29	0,96
Zn	$y = 102,55 * x + 206,58$	0,99	1,03	3,42
As	$y = 112,09 * x + 11,66$	0,99	0,20	0,68
Cd	$y = 433,69 * x + 13,35$	0,99	0,11	0,35
Pb	$y = 2147,85 * x + 153,50$	1,0	0,04	0,14

Os valores da Tabela 2 demonstram que houve uma boa correlação entre as concentrações obtidas e o sinal emitido. As concentrações encontradas estão acima do LOQ. As amostras foram quantificadas com boa exatidão e precisão, sob as condições experimentais adotadas.

Compararam-se os valores obtidos para o material de referência ERM-CC141 - Loam soil (trace elements), com seus valores certificados, conforme a Tabela 3:

Tabela 3 - Valores de referência para os elementos de interesse.

Analito	Valor medido ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )	Valor certificado ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )	Recuperação %
Cr	$31,0 \pm 0,6$	$31 \pm 4$	100
Ni	$25,7 \pm 0,6$	$21,9 \pm 1,6$	117
Cu	$14,6 \pm 1,1$	$12,4 \pm 0,9$	117
Zn	$59 \pm 3$	$50 \pm 4$	118
Cd	$0,30 \pm 0,00$	$0,25 \pm 0,04$	120
Pb	$39,5 \pm 3,3$	$32,2 \pm 1,4$	122
Co	$8,7 \pm 0,5$	$7,9 \pm 0,9$	110
As	$7,8 \pm 0,5$	$7,5 \pm 1,4$	104
V	$32,8 \pm 1,1$	Não há valor certificado	-

Poucos valores ficaram fora do intervalo dado no certificado do material de referência, mas estão próximos e de uma forma geral pode-se indicar por esta análise a confiabilidade dos próximos resultados.

## 4.2 Concentrações Totais

Os elementos químicos Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, V, Co e As foram detectados em todos os locais de amostragem. Observando a Tabela 4, nota-se que a maioria das amostras neste estudo apresentara valores acima do nível 1 da resolução CONAMA 454/12, ( vide anexo A), para pelo menos um elemento estudado.

Tabela 4 – Concentrações totais dos elementos de interesse nas amostras comparados com os níveis máximos estabelecidos pela resolução CONAMA 454/12. As concentrações destacadas em verde, representam que as mesmas estão acima do nível 1 e as concentrações destacadas em laranja, indicam que as mesmas estão acima do nível 2.

Amostras	Elementos mg Kg <sup>-1</sup>								
	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	V*	Co*	As
S1	26,2 ± 0,3	7,4 ± 0,2	3,9 ± 0,1	53,5 ± 3,2	0,04 ± 0,01	9,1 ± 0,2	21,8 ± 0,3	6,4 ± 0,2	7,6 ± 0,3
S2	16,6 ± 1,2	5,2 ± 0,1	3,7 ± 0,1	60,1 ± 1,4	0,025 ± 0,001	10,8 ± 0,2	19,9 ± 0,4	4,7 ± 0,1	5,0 ± 0,2
S3	35,7 ± 0,4	13,3 ± 0,1	12,8 ± 0,4	85,8 ± 0,2	0,07 ± 0,01	17,3 ± 0,1	33,1 ± 0,2	8,3 ± 0,2	10,3 ± 0,3
S4	47,9 ± 0,4	20,1 ± 0,8	72,0 ± 12,5	650,6 ± 185,2	0,267 ± 0,001	43,9 ± 2,4	41,1 ± 0,2	10,3 ± 0,3	12,8 ± 1,6
S5	42,4 ± 0,5	18,0 ± 0,1	102,4 ± 3,5	179,8 ± 0,6	0,200 ± 0,002	28,0 ± 0,1	50,4 ± 0,6	9,5 ± 0,1	9,3 ± 0,1
S6	42,3 ± 0,1	16,6 ± 0,1	76,3 ± 1,0	199,2 ± 4,5	0,467 ± 0,003	35,8 ± 0,4	40,3 ± 0,6	7,4 ± 0,1	8,6 ± 0,1
S7	46,7 ± 1,1	18,6 ± 0,1	24,5 ± 0,2	117,1 ± 1,0	0,12 ± 0,01	31,7 ± 1,0	46,1 ± 2,4	10,2 ± 0,1	12,2 ± 0,1
S8	16,4 ± 0,5	5,9 ± 0,1	6,8 ± 0,3	46,5 ± 0,6	0,065 ± 0,003	10,0 ± 0,1	16,7 ± 0,1	3,9 ± 0,1	4,6 ± 0,3
S9	47,2 ± 2,7	18,7 ± 1,0	31,3 ± 1,7	127,5 ± 9,8	0,285 ± 0,003	30,3 ± 2,6	43,4 ± 3,4	10,4 ± 0,5	11,2 ± 0,5
S10	40,9 ± 0,7	17,2 ± 0,3	82,5 ± 1,1	163,1 ± 4,3	0,247 ± 0,001	28,8 ± 1,0	43,6 ± 0,4	8,1 ± 0,1	9,4 ± 0,1
S11	67,4 ± 3,1	28,4 ± 0,6	43,9 ± 1,4	284,5 ± 6,9	0,57 ± 0,07	40,5 ± 0,2	52,1 ± 1,7	13,5 ± 0,8	14,3 ± 1,0
S12	65,7 ± 0,1	26,3 ± 0,7	52,4 ± 0,5	276,0 ± 8,4	0,764 ± 0,002	47,1 ± 0,2	55,9 ± 0,7	12,5 ± 0,2	12,4 ± 0,2
S13	17,8 ± 0,2	6,6 ± 0,3	4,5 ± 0,2	24,7 ± 0,4	0,053 ± 0,001	8,2 ± 0,2	18,5 ± 0,1	3,4 ± 0,3	5,1 ± 0,2
S14	29,8 ± 0,1	11,3 ± 0,1	18,5 ± 0,1	115,3 ± 6,4	0,114 ± 0,003	19,6 ± 0,6	29,7 ± 0,7	7,6 ± 0,1	9,0 ± 0,5
<b>CONAMA 454 , 2012 (mg Kg<sup>-1</sup>)</b>									
Nível 1	81,0	20,9	34,0	150,0	1,2	46,7			8,2
Nível 2	370,0	51,6	270,0	410,0	9,6	218,0			70,0

Todas as medidas foram feitas em triplicata. \*Elementos não determinados pela CONAMA 454/12.

Sendo o nível 1, o limiar que apresenta baixa probabilidade de efeitos adversos à biota, foram detectadas concentrações acima desse nível em grande parte das amostras. Os elementos Cu, Zn e As foram os que mais ultrapassaram o limite. Também foi detectada concentração acima do nível 2, limite que representa um provável efeito adverso à biota, para Zn, na amostra S4.

De maneira geral, seguindo os critérios nacionais, essas concentrações não representam grande perigo, embora ultrapassem o limite do que é considerado seguro. Estudos de espécies que vivam neste ambiente devem ser realizados para avaliar os efeitos desses elementos à biota local, pois os sedimentos possuem grande capacidade de acumular metais, mesmo se as quantidades desses elementos na água forem baixas, animais associados ao fundo, ou que se alimentam de detritos e organismos bentônicos estarão mais sujeitos a acumulá-los em seus tecidos (LIMA; MERÇON, 2011).

As concentrações estudadas também estão acima dos valores estabelecidos pela legislação do Canadá (CCME – *Canadian Council of Ministers of the Environment*, 2002), (vide anexo B), como se pode observar na Tabela 5. Esses critérios são mais restritivos que os adotados pelo CONAMA.

A legislação canadense CCME (2002) estabelece valores para analisar a qualidade dos sedimentos e a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2015) utiliza em seus relatórios anuais. De acordo com o guia canadense de qualidade do sedimento (SQG), abordado em sua legislação, existem dois parâmetros, *threshold effect level* (TEL), concentrações abaixo desse valor não representam perigo à biota e *probable effect level* (PEL), concentrações acima desse valor representam um provável efeito negativo.

Na Tabela 5 é possível observar que algumas concentrações estão em destaque. Entre a TEL e a PEL existe um intervalo onde não se sabe quais são os efeitos, as amostras em destaque, estão na chamada área de incerteza (CCME, 2002).

Tabela 5 – Concentrações totais dos elementos de interesse nas amostras analisadas comparados com os níveis máximos estabelecidos na CCME (2002). As concentrações destacadas em verde representam que as mesmas estão acima da TEL e as concentrações destacadas em laranja, indicam que as mesmas estão acima da PEL.

Amostras	Elementos mg Kg <sup>-1</sup>								
	Cr	Ni*	Cu	Zn	Cd	Pb	V*	Co*	As
S1	26,2 ± 0,3	7,4 ± 0,2	3,9 ± 0,1	53,5 ± 3,2	0,04 ± 0,01	9,1 ± 0,2	21,8 ± 0,3	6,4 ± 0,2	7,6 ± 0,3
S2	16,6 ± 1,2	5,2 ± 0,1	3,7 ± 0,1	60,1 ± 1,4	0,025 ± 0,001	10,8 ± 0,2	19,9 ± 0,4	4,7 ± 0,1	5,0 ± 0,2
S3	35,7 ± 0,4	13,3 ± 0,1	12,8 ± 0,4	85,8 ± 0,2	0,07 ± 0,01	17,3 ± 0,1	33,1 ± 0,2	8,3 ± 0,2	10,3 ± 0,3
S4	47,9 ± 0,4	20,1 ± 0,8	72,0 ± 12,5	650,6 ± 185,2	0,267 ± 0,001	43,9 ± 2,4	41,1 ± 0,2	10,3 ± 0,3	12,8 ± 1,6
S5	42,4 ± 0,5	18,0 ± 0,1	102,4 ± 3,5	179,8 ± 0,6	0,200 ± 0,002	28,0 ± 0,1	50,4 ± 0,6	9,5 ± 0,1	9,3 ± 0,1
S6	42,3 ± 0,1	16,6 ± 0,1	76,3 ± 1,0	199,2 ± 4,5	0,467 ± 0,003	35,8 ± 0,4	40,3 ± 0,6	7,4 ± 0,1	8,6 ± 0,1
S7	46,7 ± 1,1	18,6 ± 0,1	24,5 ± 0,2	117,1 ± 1,0	0,12 ± 0,01	31,7 ± 1,0	46,1 ± 2,4	10,2 ± 0,1	12,2 ± 0,1
S8	16,4 ± 0,5	5,9 ± 0,1	6,8 ± 0,3	46,5 ± 0,6	0,065 ± 0,003	10,0 ± 0,1	16,7 ± 0,1	3,9 ± 0,1	4,6 ± 0,3
S9	47,2 ± 2,7	18,7 ± 1,0	31,3 ± 1,7	127,5 ± 9,8	0,285 ± 0,003	30,3 ± 2,6	43,4 ± 3,4	10,4 ± 0,5	11,2 ± 0,5
S10	40,9 ± 0,7	17,2 ± 0,3	82,5 ± 1,1	163,1 ± 4,3	0,247 ± 0,001	28,8 ± 1,0	43,6 ± 0,4	8,1 ± 0,1	9,4 ± 0,1
S11	67,4 ± 3,1	28,4 ± 0,6	43,9 ± 1,4	284,5 ± 6,9	0,57 ± 0,07	40,5 ± 0,2	52,1 ± 1,7	13,5 ± 0,8	14,3 ± 1,0
S12	65,7 ± 0,1	26,3 ± 0,7	52,4 ± 0,5	276,0 ± 8,4	0,764 ± 0,002	47,1 ± 0,2	55,9 ± 0,7	12,5 ± 0,2	12,4 ± 0,2
S13	17,8 ± 0,2	6,6 ± 0,3	4,5 ± 0,2	24,7 ± 0,4	0,053 ± 0,001	8,2 ± 0,2	18,5 ± 0,1	3,4 ± 0,3	5,1 ± 0,2
S14	29,8 ± 0,1	11,3 ± 0,1	18,5 ± 0,1	115,3 ± 6,4	0,114 ± 0,003	19,6 ± 0,6	29,7 ± 0,7	7,6 ± 0,1	9,0 ± 0,5
CCME , 2002 (mg Kg <sup>-1</sup> )									
**TEL	52,3		18,7	124,0	0,7	30,2			7,2
***PEL	160,0		108,0	271,0	4,2	112,0			41,6

Todas as medidas foram feitas em triplicata. \*Elementos não determinados pelo CCME, 2002.

\*\*TEL *threshold effect level*; \*\*\* PEL *probable effect level*

Analisando-se os dados da Tabela 5, estas concentrações não representam grande perigo, com base em critérios internacionais, embora ultrapassem o limite do que é considerado seguro.

Cesar et al. (2006) avaliou a contaminação de sedimentos em 6 pontos diferentes da baía de Santos, todos próximos aos pontos de coleta deste trabalho e obteve através da voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (VRAPD) concentrações de Cu (167,2 mg Kg<sup>-1</sup>), Pb (66,2 mg Kg<sup>-1</sup>) e Zn (154,2 mg Kg<sup>-1</sup>) acima

no nível 1 da CONAMA (454/12) e concentrações de V ( $104,8 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) mais elevadas do que as apresentadas nesse estudo.

Carmo et al.(2011) determinou metais potencialmente tóxicos com auxílio de um espectrofotômetro de absorção atômica, em sedimentos, água e peixes coletados no estuário de Santos e São Vicente. As concentrações dos elementos Cu ( $39,52 \text{ mg Kg}^{-1}$ ), Ni ( $32,45 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) e Zn ( $173,0 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) em sedimentos, ultrapassam os limiares de efeito tóxico - TEL, enquanto para o Cr ( $236,83 \text{ mg Kg}^{-1}$ ), o nível de efeito provável, PEL, foi ultrapassado. Nos tecidos dos peixes, Fe, Cr e Ni apresentaram maior acúmulo nas brânquias, enquanto Zn, Mn e Cu ocorreram em maiores concentrações nos fígados.

Buruaem et al. (2013) determinou a concentração de metais em sedimentos de 5 diferentes regiões do Porto de Santos, próximos aos pontos de coleta deste trabalho e apresentou concentrações de Ni ( $22,28 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) acima do nível 1 e Zn ( $1077,33 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) acima do nível 2, o que já é considerado tóxico.

Torres et al. (2014) determinou a concentração de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente e a coleta de suas amostras foi próxima à região de coleta da amostra S11, em seu trabalho, as concentrações de Ni ( $24,1 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) também estão acima do nível 1.

Entretanto, Choueri et al. (2009) defende que as peculiaridades de cada sistema estuarino devem ser levadas em conta quando se fala sobre qualidade do sedimento. Segundo esta pesquisa, as diretrizes de qualidade de sedimentos comumente usadas (SQG), podem não tratar apropriadamente as diferentes características ambientais uma vez que existe disparidade entre os SQG clássicos e aqueles derivados especificamente para uma área particular, deste modo, existem pesquisas de SQG especificamente para o Sistema Estuarino de Santos, com base em dados disponíveis de estudos anteriores.

Em sua pesquisa, Choueri et al. (2009) utiliza os dados dos pesquisadores Cesar et al. (2006) e Abessa et al. (2008) sobre a concentração de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente para elaborar um SQG específico para o SESS.

Deste modo, a Tabela 6 foi retirada do artigo de Choueri et al. (2009) e comparou-se os resultados obtidos, com as faixas apresentadas por ela, uma vez que esses seriam parâmetros específicos para Santos, levando em conta as características locais.

Tabela 6 - Tabela retirada do artigo de Choueri et al. (2009), Guia de Qualidade do Sedimento para o sistema estuarino de Santos. Todas as concentrações estão em mg Kg<sup>-1</sup>.

Elementos	Não poluído	Moderadamente Poluído	Poluído
Cd			≥ 0,75
Co	≤ 4,1	> 4,1 e < 10,3	≥ 10,3
Cr			≥ 65,8
Cu			≥ 69,0
Ni	≤ 5,9	> 5,9 e < 21,2	≥ 21,2
Pb	≤ 10,3	> 10,3 e < 19,2	≥ 19,2
V	≤ 36	> 36,0 e < 87,8	≥ 87,8
Zn	≤ 37,9	> 37,9 e < 61,7	≥ 61,7

Tabela 7 – Concentrações totais dos elementos de interesse nas amostras analisadas comparadas com os níveis máximos estabelecidos no artigo de Choueri et al. (2009). As concentrações destacadas em verde representam que as amostras são consideradas moderadamente poluídas e as concentrações destacadas em laranja, indicam que as amostras estão poluídas.

Amostras	Elementos mg Kg <sup>-1</sup>								
	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	V	Co	As
S1	26,2 ± 0,3	7,4 ± 0,2	3,9 ± 0,1	53,5 ± 3,2	0,04 ± 0,01	9,1 ± 0,2	21,8 ± 0,3	6,4 ± 0,2	7,6 ± 0,3
S2	16,6 ± 1,2	5,2 ± 0,1	3,7 ± 0,1	60,1 ± 1,4	0,025 ± 0,001	10,8 ± 0,2	19,9 ± 0,4	4,7 ± 0,1	5,0 ± 0,2
S3	35,7 ± 0,4	13,3 ± 0,1	12,8 ± 0,4	85,8 ± 0,2	0,07 ± 0,01	17,3 ± 0,1	33,1 ± 0,2	8,3 ± 0,2	10,3 ± 0,3
S4	47,9 ± 0,4	20,1 ± 0,8	72,0 ± 12,5	650,6 ± 185,2	0,267 ± 0,001	43,9 ± 2,4	41,1 ± 0,2	10,3 ± 0,3	12,8 ± 1,6
S5	42,4 ± 0,5	18,0 ± 0,1	102,4 ± 3,5	179,8 ± 0,6	0,200 ± 0,002	28,0 ± 0,1	50,4 ± 0,6	9,5 ± 0,1	9,3 ± 0,1
S6	42,3 ± 0,1	16,6 ± 0,1	76,3 ± 1,0	199,2 ± 4,5	0,467 ± 0,003	35,8 ± 0,4	40,3 ± 0,6	7,4 ± 0,1	8,6 ± 0,1
S7	46,7 ± 1,1	18,6 ± 0,1	24,5 ± 0,2	117,1 ± 1,0	0,12 ± 0,01	31,7 ± 1,0	46,1 ± 2,4	10,2 ± 0,1	12,2 ± 0,1
S8	16,4 ± 0,5	5,9 ± 0,1	6,8 ± 0,3	46,5 ± 0,6	0,065 ± 0,003	10,0 ± 0,1	16,7 ± 0,1	3,9 ± 0,1	4,6 ± 0,3
S9	47,2 ± 2,7	18,7 ± 1,0	31,3 ± 1,7	127,5 ± 9,8	0,285 ± 0,003	30,3 ± 2,6	43,4 ± 3,4	10,4 ± 0,5	11,2 ± 0,5
S10	40,9 ± 0,7	17,2 ± 0,3	82,5 ± 1,1	163,1 ± 4,3	0,247 ± 0,001	28,8 ± 1,0	43,6 ± 0,4	8,1 ± 0,1	9,4 ± 0,1
S11	67,4 ± 3,1	28,4 ± 0,6	43,9 ± 1,4	284,5 ± 6,9	0,57 ± 0,07	40,5 ± 0,2	52,1 ± 1,7	13,5 ± 0,8	14,3 ± 1,0
S12	65,7 ± 0,1	26,3 ± 0,7	52,4 ± 0,5	276,0 ± 8,4	0,764 ± 0,002	47,1 ± 0,2	55,9 ± 0,7	12,5 ± 0,2	12,4 ± 0,2
S13	17,8 ± 0,2	6,6 ± 0,3	4,5 ± 0,2	24,7 ± 0,4	0,053 ± 0,001	8,2 ± 0,2	18,5 ± 0,1	3,4 ± 0,3	5,1 ± 0,2
S14	29,8 ± 0,1	11,3 ± 0,1	18,5 ± 0,1	115,3 ± 6,4	0,114 ± 0,003	19,6 ± 0,6	29,7 ± 0,7	7,6 ± 0,1	9,0 ± 0,5



Na Tabela 6, para os elementos Cd, Cr, e Cu não há valores intermediários porque as concentrações encontradas por Choueri et al. (2009) estavam abaixo do limite de quantificação do método utilizado, VRAPD, assim como não há valores para Arsênio, pois este elemento não foi observado em seu trabalho.

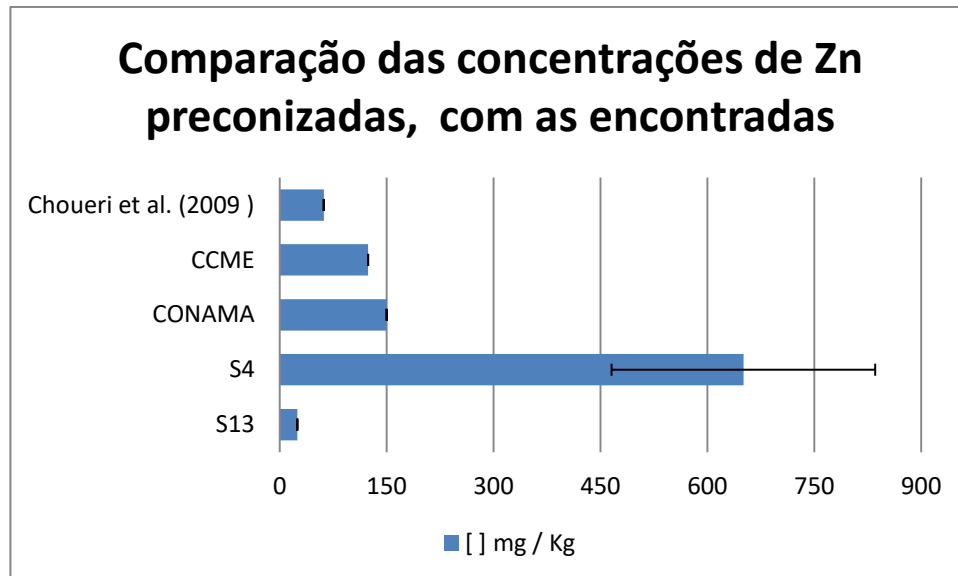
Comparando-se os parâmetros para avaliar a qualidade do sedimento, este último apresentado por Choueri et al. (2009) mostrou-se o mais rígido, concentrações que não atingiam o nível 2 da CONAMA ( 454/12 ) e o PEL, de acordo com esse critério, passam a ser consideradas poluentes, como é possível observar na Tabela 7 as concentrações dos elementos Cu, Zn e Pb, que antes faziam parte da área de incerteza. Além de acrescentar ao grupo de poluentes, os elementos V, Co e Ni.

Neste trabalho foram analisadas amostras de 14 pontos diferentes da baía de Santos, e os pontos mais contaminados ficam próximos á emissários de esgoto não tratado, indústrias e refinarias.

As amostras S11 E S12 são as únicas que apresentaram concentrações elevadas de Ni e Cr, isso se deve possivelmente à proximidade com refinarias, onde os principais dejetos são níquel e cromo, como é possível observar no anexo D, onde se faz a comparação entre o local de coleta da amostra e a proximidade com indústrias e terminais de combustível.

As concentrações de Zn e Pb ficaram elevadas em praticamente todas as amostras, sendo encontrado  $650 \text{ mg Kg}^{-1}$  de Zn em S4, um ponto localizado próximo á uma indústria química, como é possível observar no anexo E. No gráfico 1 é feita a comparação entre a concentração de Zn encontrada na amostra S4 e a menor concentração encontrada, representada no gráfico pela amostra S13; além de comprar com o que é preconizado pelas legislações brasileira, canadense e critérios específicos para SESS. A concentração de Zn encontrada na amostra S4 é aproximadamente cinco vezes maior do que a preconizada pela legislação canadense.

Gráfico 1- Comparação das concentrações de Zn encontradas nas amostras, sendo a mais alta encontrada na amostra S4 e a mais baixa na amostra S13, com as concentrações preconizadas pelas legislações brasileira e canadense e os critérios específicos para o SESS.



Observa-se que o chumbo aparece com maior frequência em ambientes com presença de marinas e alta circulação de embarcações, já cromo, cobre, cádmio, níquel e zinco têm o mesmo comportamento que o chumbo, mas a maior influência vem de atividades industriais.

No caso do arsênio, sua ocorrência sistemática CETESB (2015) em diversos locais do litoral paulista sugere que os valores orientadores são mais baixos do que as concentrações naturalmente encontradas no sedimento natural em algumas localidades.

Já as amostras S1, S2, e S8 foram retiradas de áreas próximas a despejo de esgoto tratado, e por este motivo nota-se moderada ou baixa concentração de metais e arsênio, na Figura 3 é possível ver a comparação entre os locais de coleta das amostras e a proximidade dos locais de despejo de esgoto tratado.

## **5. CONCLUSÕES**

Conclui-se que as concentrações de alguns dos elementos estudados neste trabalho, estão acima do que é preconizado pelas legislações brasileira e canadense. Sabendo que os sedimentos têm grande importância nos ciclos biogeoquímicos e são importantes fontes de contaminação devido a sua capacidade de acumular elementos potencialmente tóxicos, mesmo se as quantidades desses elementos na água forem baixas; os animais associados ao fundo, ou que se alimentam de detritos e organismos bentônicos, estarão mais sujeitos a acumulá-los em seus tecidos. Deste modo, é importante o monitoramento das concentrações desses possíveis contaminantes bem como das possíveis fontes de contaminação.

## **6. PERSPECTIVAS**

Este trabalho abre margem para a pesquisa desses contaminantes encontrados no sedimento, em animais aquáticos, para dessa maneira, avaliar as concentrações destes elementos em diferentes organismos e comparar com os valores encontrados nos sedimento. Verificando-se com isso, a ocorrência de bioacumulação nos organismos vivos desses locais.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABESSA et al. Integrative Ecotoxicological Assessment of a Complex Tropical Estuarine System. In: T.N. Hoffer.(Org.). **Marine Pollution: New Research**. New York City: Nova Science Publishers Inc (2008) cap 3.1-36.

BARBOSA, F. G; WALLNER-KERSANACH, M; BAUMGARTEN, M. G. Z. Metais traço nas águas portuárias do estuário da lagoa dos patos, RS. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol**, Rio Grande, RG.16(2) ( 2012) 27-36

Brasil. Resolução **CONAMA No 454, de 01 de novembro de 2012**. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Brasília, DF: Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA); 2012.

BRITO, N.M. *et al.* Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, 13 ( 2003) 129-146

BURUAEM, L. M. *et al.* Integrated quality assessment of sediments from harbour areas in Santos-São Vicente Estuarine System, Southern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Elsevier Ltd, (2013) 1-11

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, Canadian Environmental Quality Guidelines, Summary Tables**. Available in: <http://www.ccme.ca/publications>, 2002.

CARMO, C. A. do *et al.* Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no estuário de São Vicente-SP, Brasil. **O mundo da Saúde**, São Paulo, 35 (2011) 64 – 70.

CARVALHO, Lisandra. **A biogeoquímica de metais em sedimentos de manguezal na ilha do maranhão**. 2014. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal do Maranhão, programa de pós graduação em química, São Luis, 2014.

CESAR, A. *et al.* Ecotoxicological assessment of sediments from the Santos and São Vicente estuarine system- Brasil. **Brazilian journal of oceanography**, 54 (2006) 55-63.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Sistema Estuarino Santos São Vicente- Relatório Técnico – 2001, 178p

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório de Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo - 2015. 560 p. Relatório. São Paulo, SP, 2016. Disponível em: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>. Acesso em: 07 jul. 2019.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Fichas de informação toxicológica. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. 2017. Disponível

em: [http:// cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/Acesso](http://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/Acesso)  
em: 23 Ago. 2019.

CHOUERI, R.B *et al.* Development of site-specific sediment quality guidelines for North and South Atlantic littoral zones: Comparison against national and international sediment quality benchmarks. **Journal of Hazardous Materials, Elsevier B.V.**, 170 (2009) 320–331.

GESAMP: Biological Indicators and their Use in the Measurement of the Condition of the Marine Environment. **Centre for International Projects: UNEP**, 55 (1995)

LIMA, V. F.; MERÇON, F.. Metais Pesados no Ensino de Química. **Conceitos científicos em destaque**, Química nova na escola, 33 (2011) 199-205.

LINGE, K. L.; JARVIS, K. E. Quadrupole ICP-MS: Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities. **Geostandards and research geoanalytical**, 33 (2009) 445 – 467

MCLUSKY, Donald S; ELLIOTT, M. **Estuarine Ecosystem: Ecology, Threats, and Management**. 3ed. New York: Oxford University Press Inc, 2004.

MITHTHAPALA, S. **Lagoons and Estuaries Coastal Ecosystems Series (Volume 4)**. Colombo: IUCN Sri Lanka Country Office, 2013.

NIENCHESKI, L. F., et al. Metais traço em peixes e filtradores em quatro estuários da costa brasileira. **Tropical Oceanography**, Recife, 42 (2014) 94-93.

OUILLOON, S. **Why and how do we study sediment transport? Focus on coastal zones and ongoing methods**. *Water* 10 (2018) 390-424

PUSCEDDU, F. H.; SUGAUARA, L. E. ; MARCHI, M. R. ; CHOUERI, R. B.; CASTRO, I.B. **Estrogen levels in surface sediments from a multi-impacted Brazilian estuarine system**. *Marine Pollution Bulletin* 142 (2019) 576–580.

SANTOS, L. et al. **Análise de metais em sedimentos de manguezal do Rio Passa Vaca, Salvador, Brasil**. *Acta Brasiliensis* 1 (2017) 1-7.

SARTORETTO, J. R. **Histórico da atividade antrópica no sistema estuarino de Santos e São Vicente**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

SEGURA, F. *et al.* Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). **Environmental Pollution**, Elsevier Ltd., (2016) 1- 13.

SILVÉRIO, P. F.. **Bases Técnico - Científicas para derivação de valores guia de qualidade de sedimento para metais: Experimentos de campo e laboratório**. 2003. Tese (Doutor em ciências da engenharia ambiental) - Escola de engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SKOOG, D.; WEST, D; HOLLER, J; CROUCH, S. Fundamentos de química analítica. 9 ed - Porto Alegre: **Cengage**, 2014.

TORRES, R.J. *et al.* A Critical Comparison of Different Approaches to Sediment-Quality Assessments in the Santos Estuarine System in Brazil. **Arch Environ Contam Toxicol**, Springer, 68 (2014) 132-147.

WUANA, R. A; OKIEMEN, F. E. HeavyMetals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. **International Scholarly Research Network: ISRN Ecology**, (2011) 1-20.

## ANEXOS

**ANEXO A** – Tabela retirada do Guia de Qualidade de sedimentos estabelecido pela legislação brasileira, CONAMA (454/2012), usada para avaliar a qualidade dos sedimentos analisados.

POLUENTES		NIVEIS DE CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL A SER DRAGADO (em unidade de material seco)			
		ÁGUA DOCE		ÁGUA SALINA-SALOBRA	
		Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Metais Pesados e Arsênio (mg/kg)	Arsênio (As)	5,9 <sup>1</sup>	17 <sup>1</sup>	8,2 <sup>2</sup>	70 <sup>2</sup>
	Cádmio (Cd)	0,6 <sup>1</sup>	3,5 <sup>1</sup>	1,2 <sup>2</sup>	9,6 <sup>2</sup>
	Chumbo (Pb)	35 <sup>1</sup>	91,3 <sup>1</sup>	46,7 <sup>2</sup>	218 <sup>2</sup>
	Cobre (Cu)	35,7 <sup>1</sup>	197 <sup>1</sup>	34 <sup>2</sup>	270 <sup>2</sup>
	Cromo (Cr)	37,3 <sup>1</sup>	90 <sup>1</sup>	81 <sup>2</sup>	370 <sup>2</sup>
	Mercúrio (Hg)	0,17 <sup>1</sup>	0,486 <sup>1</sup>	0,15 <sup>2</sup>	0,71 <sup>2</sup>
	Níquel (Ni)	18 <sup>3</sup>	35,9 <sup>3</sup>	20,9 <sup>2</sup>	51,6 <sup>2</sup>
	Zinco (Zn)	123 <sup>1</sup>	315 <sup>1</sup>	150 <sup>2</sup>	410 <sup>2</sup>
	BHC (Alfa-BHC)	-	-	0,32 <sup>3</sup>	0,99 <sup>3</sup>
	BHC (Beta-BHC)	-	-	0,32 <sup>3</sup>	0,99 <sup>3</sup>
Pesticidas organoclorados (µg/kg)	BHC (Beta-BHC)	-	-	0,32 <sup>3</sup>	0,99 <sup>3</sup>
	BHC (Delta-BHC)	-	-	0,32 <sup>3</sup>	0,99 <sup>3</sup>
	BHC (Gama-BHC/Lindano)	0,94 <sup>1</sup>	1,38 <sup>1</sup>	0,32 <sup>1</sup>	0,99 <sup>1</sup>
	Clordano (Alfa)	-	-	2,26 <sup>3</sup>	4,79 <sup>3</sup>
	Clordano (Gama)	-	-	2,26 <sup>3</sup>	4,79 <sup>3</sup>
	DDD	3,54 <sup>1</sup>	8,51 <sup>1</sup>	1,22 <sup>1</sup>	7,81 <sup>1</sup>
	DDE	1,42 <sup>1</sup>	6,75 <sup>1</sup>	2,07 <sup>1</sup>	374 <sup>1</sup>
	DDT	1,19 <sup>1</sup>	4,77 <sup>1</sup>	1,19 <sup>1</sup>	4,77 <sup>1</sup>
	Dieldrin	2,85 <sup>1</sup>	6,67 <sup>1</sup>	0,71 <sup>1</sup>	4,3 <sup>1</sup>
	Endrin	2,67 <sup>1</sup>	62,4 <sup>1</sup>	2,67 <sup>1</sup>	62,4 <sup>1</sup>
PCBs (µg/kg)	Bifenilas Policloradas - Totais	34,1 <sup>1</sup>	277 <sup>1</sup>	22,7 <sup>2</sup>	180 <sup>2</sup>

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – PAHs (µg/kg)	Grupo A	Benzo(a)antraceno	31,7 <sup>1</sup>	385 <sup>1</sup>	74,8 <sup>1</sup>	693 <sup>1</sup>
		Benzo(a)pireno	31,9 <sup>1</sup>	782 <sup>1</sup>	88,8 <sup>1</sup>	763 <sup>1</sup>
		Criseno	57,1 <sup>1</sup>	862 <sup>1</sup>	108 <sup>1</sup>	846 <sup>1</sup>
		Dibenzo(a,h)antraceno	6,22 <sup>1</sup>	135 <sup>1</sup>	6,22 <sup>1</sup>	135 <sup>1</sup>
	Grupo B	Acenafteno	6,71 <sup>1</sup>	88,9 <sup>1</sup>	16 <sup>2</sup>	500 <sup>2</sup>
		Acenaftileno	5,87 <sup>1</sup>	128 <sup>1</sup>	44 <sup>2</sup>	640 <sup>2</sup>
		Antraceno	46,9 <sup>1</sup>	245 <sup>1</sup>	85,3 <sup>2</sup>	1100 <sup>2</sup>
		Fenantreno	41,9 <sup>1</sup>	515 <sup>1</sup>	240 <sup>2</sup>	1500 <sup>2</sup>
		Fluoranteno	111 <sup>1</sup>	2355 <sup>1</sup>	600 <sup>2</sup>	5100 <sup>2</sup>
		Fluoreno	21,2 <sup>1</sup>	144 <sup>1</sup>	19 <sup>2</sup>	540 <sup>2</sup>
		2-Metilnaftaleno	20,2 <sup>1</sup>	201 <sup>1</sup>	70 <sup>1</sup>	670 <sup>1</sup>
	Naftaleno	34,6 <sup>1</sup>	391 <sup>1</sup>	160 <sup>2</sup>	2100 <sup>2</sup>	
	Pireno	53 <sup>1</sup>	875 <sup>1</sup>	665 <sup>2</sup>	2600 <sup>2</sup>	
Soma (#) de PAHs		1000		3000		

# considerando os 13 compostos avaliados.

Fonte: <https://www.mma.gov.br/>

**ANEXO B** – Tabela retirada do Guia de Qualidade de sedimentos estabelecido pela legislação canadense, CCME, usada para avaliar a qualidade dos sedimentos analisados.

**Table 2. Interim marine sediment quality guidelines (ISQGs; dry weight), probable effect levels (PELs; dry weight), and incidence (%) of adverse biological effects in concentration ranges defined by these values.\***

Substance	ISQG	PEL	% ≤ ISQG	ISQG < % < PEL	% ≥ PEL
Acenaphthene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons; (PAHs)]					
Acenaphthylene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Anthracene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Aroclor 1254 [See Polychlorinated biphenyls (PCBs)]					
Arsenic	7.24 mg·kg <sup>-1</sup>	41.6 mg·kg <sup>-1</sup>	3	13	47
Benz(a)anthracene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Benzo(a)pyrene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Cadmium	0.7 mg·kg <sup>-1</sup>	4.2 mg·kg <sup>-1</sup>	6	20	71
Chlordane	2.26 µg·kg <sup>-1</sup>	4.79 µg·kg <sup>-1</sup>	9	12	17
Chromium	52.3 mg·kg <sup>-1</sup>	160 mg·kg <sup>-1</sup>	4	15	53
Chrysene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Copper	18.7 mg·kg <sup>-1</sup>	108 mg·kg <sup>-1</sup>	9	22	56



DDTs						
DDD <sup>†</sup> (2,2-Bis( <i>p</i> -chlorophenyl)-1,1,- dichloroethane; Dichloro diphenyl dichloroethane)	1.22 µg·kg <sup>-1</sup>	7.81 µg·kg <sup>-1</sup>	4	11	46	
DDE <sup>†</sup> (1,1-Dichloro-2,2,bis( <i>p</i> - chlorophenyl)-ethene; Diphenyl dichloro ethylene)	2.07 µg·kg <sup>-1</sup>	374 µg·kg <sup>-1</sup>	5	16	50	
DDT <sup>†</sup> (2,2-Bis( <i>p</i> -chlorophenyl)-1,1,1- trichloroethane; Dichloro diphenyl trichloroethane)	1.19 µg·kg <sup>-1</sup>	4.77 µg·kg <sup>-1</sup>	8	5	59	
Dibenz( <i>a,h</i> )anthracene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]						
Dieldrin	0.71 µg·kg <sup>-1</sup>	4.30 µg·kg <sup>-1</sup>	4	13	50	
Endrin	2.67 µg·kg <sup>-1</sup> †	62.4 µg·kg <sup>-1</sup> §				
Fluoranthene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]						
Fluorene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]						
Heptachlor epoxide	0.60 µg·kg <sup>-1</sup> †	2.74 µg·kg <sup>-1</sup> §				
Hexachlorocyclohexane [See Lindane]						
Lead	30.2 mg·kg <sup>-1</sup>	112 mg·kg <sup>-1</sup>	6	26	58	
Lindane (Hexachlorocyclohexane)	0.32 µg·kg <sup>-1</sup>	0.99 µg·kg <sup>-1</sup>	3	21	26	
<hr/>						
Mercury	0.13 mg·kg <sup>-1</sup>	0.70 mg·kg <sup>-1</sup>	8	24	37	
2-Methylnaphthalene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]						
Naphthalene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]						
PAHs [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]						
PCBs [See Polychlorinated biphenyls (PCBs)]						
PCDD/Fs [see Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and polychlorinated dibenzo furans						
Phenanthrene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]						
Polychlorinated biphenyls (PCBs)						
Aroclor 1254	63.3 µg·kg <sup>-1</sup>	709 µg·kg <sup>-1</sup>	1	24	76	
Total PCBs	21.5 µg·kg <sup>-1</sup>	189 µg·kg <sup>-1</sup>	16	37	55	
Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and polychlorinated dibenzo furans	0.85 ng TEQ/kg dw <sup>††</sup>	21.5 ng TEQ/kg dw <sup>††</sup>				
Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)						
Acenaphthene	6.71 µg·kg <sup>-1</sup>	88.9 µg·kg <sup>-1</sup>	8	29	57	
Acenaphthylene	5.87 µg·kg <sup>-1</sup>	128 µg·kg <sup>-1</sup>	7	14	51	
Anthracene	46.9 µg·kg <sup>-1</sup>	245 µg·kg <sup>-1</sup>	9	20	75	

Benz( <i>a</i> )anthracene	74.8 µg·kg <sup>-1</sup>	693 µg·kg <sup>-1</sup>	9	16	78
Benzo( <i>a</i> )pyrene	88.8 µg·kg <sup>-1</sup>	763 µg·kg <sup>-1</sup>	8	22	71
Chrysene	108 µg·kg <sup>-1</sup>	846 µg·kg <sup>-1</sup>	9	19	72
Dibenz( <i>a,h</i> )anthracene	6.22 µg·kg <sup>-1</sup>	135 µg·kg <sup>-1</sup>	16	12	65
Fluoranthene	113 µg·kg <sup>-1</sup>	1 494 µg·kg <sup>-1</sup>	10	20	80
Fluorene	21.2 µg·kg <sup>-1</sup>	144 µg·kg <sup>-1</sup>	12	20	70
2-Methylnaphthalene	20.2 µg·kg <sup>-1</sup>	201 µg·kg <sup>-1</sup>	0	23	82
Naphthalene	34.6 µg·kg <sup>-1</sup>	391 µg·kg <sup>-1</sup>	3	19	71
Phenanthrene	86.7 µg·kg <sup>-1</sup>	544 µg·kg <sup>-1</sup>	8	23	78
Pyrene	153 µg·kg <sup>-1</sup>	1 398 µg·kg <sup>-1</sup>	7	19	83
Pyrene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Toxaphene	0.1 µg·kg <sup>-1</sup> #	— **			
Zinc	124 mg·kg <sup>-1</sup>	271 mg·kg <sup>-1</sup>	4	27	65

\* ISQGs and PELs presented here have been calculated using a modification of the NSTP approach (CCME 1995).

† Sum of *p,p'* and *o,p'* isomers.

‡ Provisional; adoption of freshwater ISQG.

§ Provisional; adoption of freshwater PEL.

# Provisional; 1% TOC; adoption of the chronic sediment quality criterion of 0.01 µg·g<sup>-1</sup>TOC of the New York State Department of Environmental Conservation (NYSDEC 1994).

\*\* No PEL derived.

++ Values are expressed as toxic equivalency (TEQ) units, based on WHO 1998 TEF values for fish.

Fonte: <http://www.ccme.ca/publications>.

## ANEXO C – Tabela retirada do certificado do material de referência



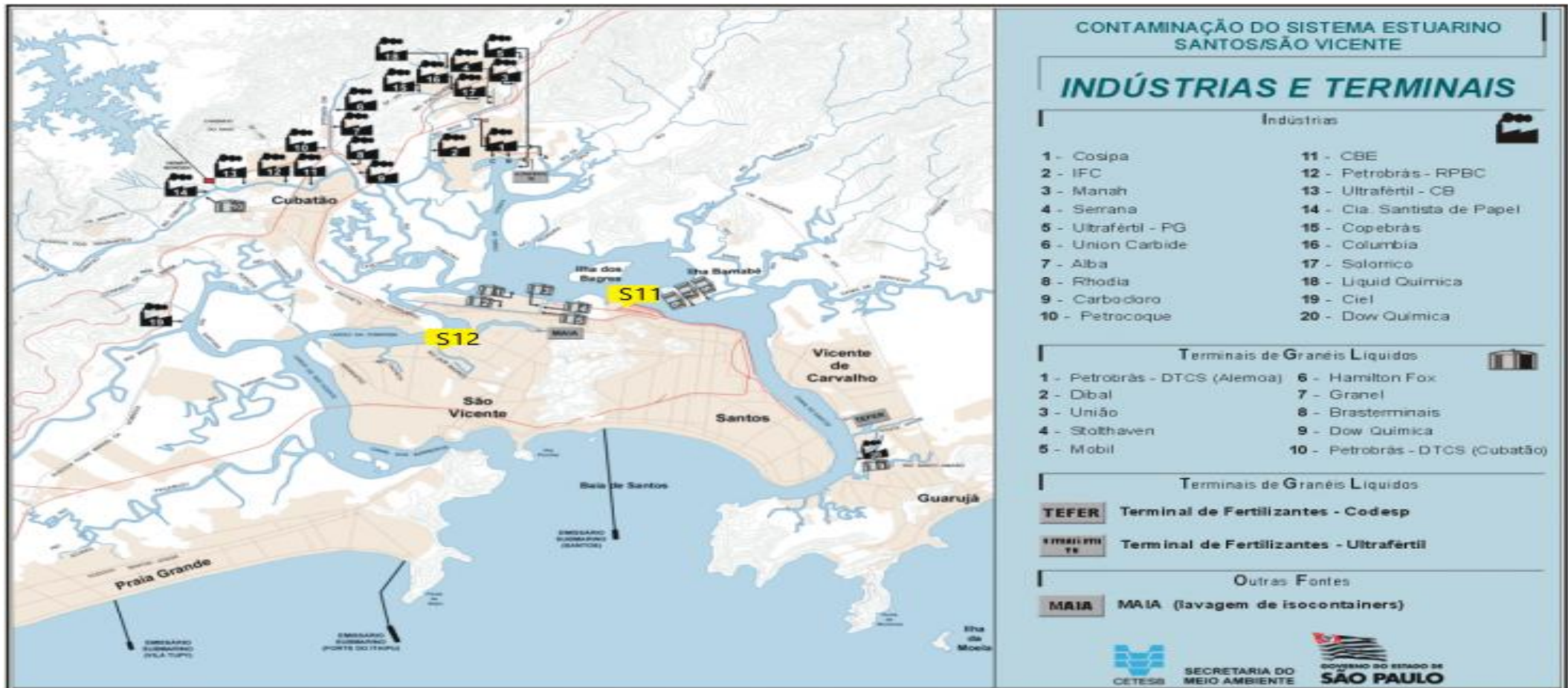
## CERTIFICATE OF ANALYSIS

### ERM<sup>®</sup> - CC141

<b>LOAM SOIL</b>		
Total content	Mass fraction based on dry mass	
	Certified value <sup>2)</sup> [mg/kg]	Uncertainty <sup>3)</sup> [mg/kg]
As	9.9	1.5
Cd	0.35	0.05
Co	8.5	0.5
Cr	86	8
Cu	14.4	1.4
Hg	0.083	0.017
Mn	464	18
Ni	26.4	2.4
Pb	41	4
Zn	57	4
Aqua regia extractable content <sup>1)</sup>	Mass fraction based on dry mass	
	Certified value <sup>2)</sup> [mg/kg]	Uncertainty <sup>3)</sup> [mg/kg]
As	7.5	1.4
Cd	0.25	0.04
Co	7.9	0.9
Cr	31	4
Cu	12.4	0.9
Hg	0.080	0.008
Mn	387	17
Ni	21.9	1.6
Pb	32.2	1.4
Zn	50	4
1) According to ISO 11466 (two laboratories deviated from the standard method by using microwave digestion) 2) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified values are traceable to the SI. 3) The certified uncertainty is the expanded uncertainty with a coverage factor $k = 2$ corresponding to a level of confidence of about 95 % estimated in accordance with ISO/IEC Guide 98-3, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995), ISO, 2008.		

Fonte: <https://crm.jrc.ec.europa.eu/>

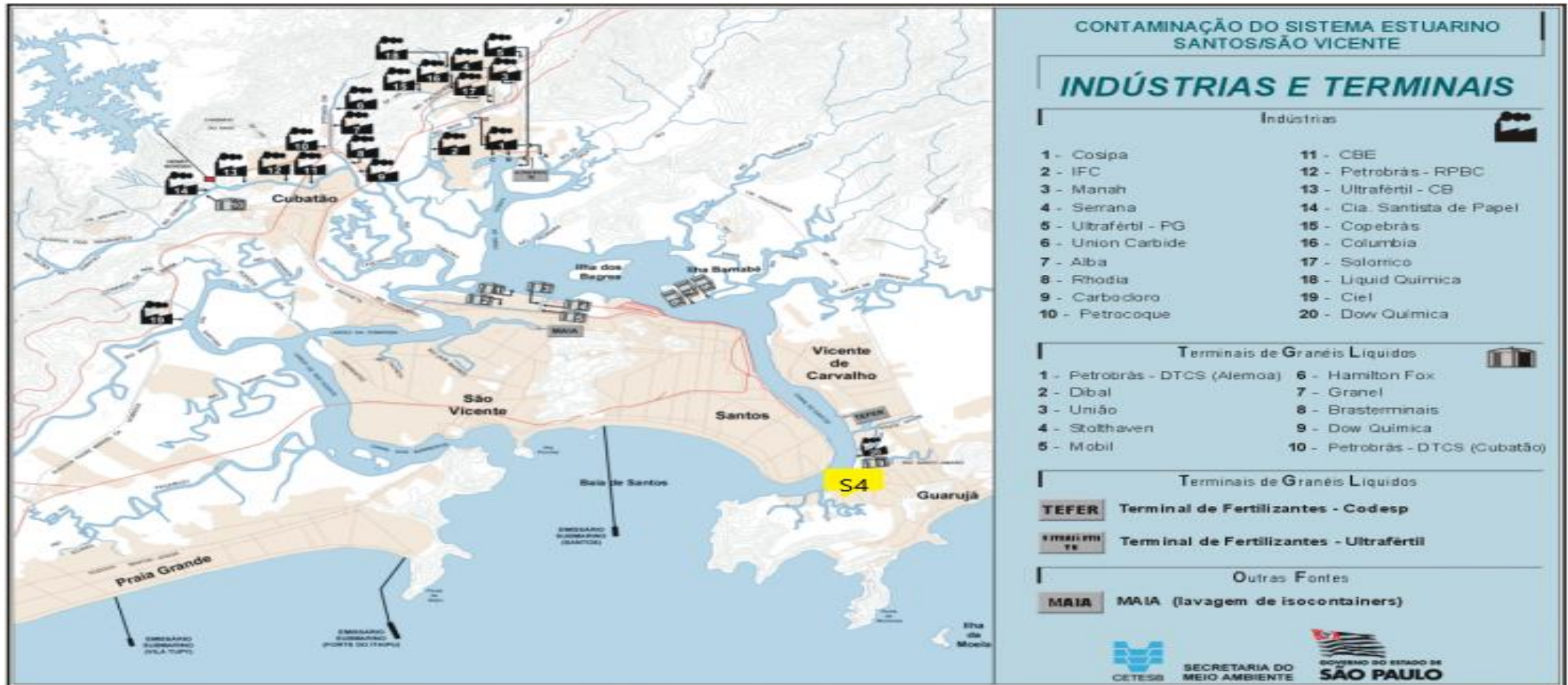
**ANEXO D-** Comparação dos pontos de coleta das amostras S11 e S12, destacados em amarelo, com a localização de indústrias e terminais na Baixada Santista (São Paulo-Brasil), em 1999, com potencial capacidade de contaminação do sistema Estuarino Santos/São Vicente.



Fonte: Adaptado de CETESB (2001).



**ANEXO E-** Comparação do ponto de coleta da amostra S4, destacado em amarelo, com a localização de indústrias e terminais na Baixada Santista (São Paulo-Brasil), em 1999, com potencial capacidade de contaminação do sistema Estuarino Santos/São Vicente.



Fonte: Adaptado de CETESB (2001).