

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“EFEITOS DA DRAGAGEM SOBRE A QUALIDADE DE
SEDIMENTOS CONTAMINADOS DO CANAL DO PORTO DE
SANTOS: BIODISPONIBILIDADE E TOXICIDADE DE
METAIS E COMPOSTOS ORGÂNICOS PERSISTENTES”**

Ronaldo José Torres*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA
ANALÍTICA

Orientador: Prof. Dr. Antonio A. Mozeto – DQ-UFSCar
Co-orientador: Prof. Dr. Denis M.S. Abessa – UNESP – CLP

*** Bolsista CNPq**

São Carlos, SP
2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

T693ed

Torres, Ronaldo José.

Efeitos da dragagem sobre a qualidade de sedimentos contaminados do canal do porto de Santos : biodisponibilidade e toxicidade de metais e compostos orgânicos persistentes / Ronaldo José Torres. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

159 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Dragagem. 2. Sedimentos contaminados. 3. Metais. 4. Compostos orgânicos. 5. Ecotoxicologia. 6. Santos (SP). I. Título.

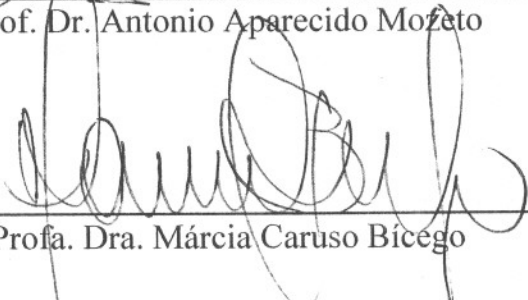
CDD: 543 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

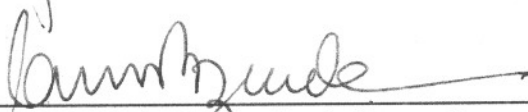
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Ronaldo José Torres** realizado em 19 de outubro de 2007:*




Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto



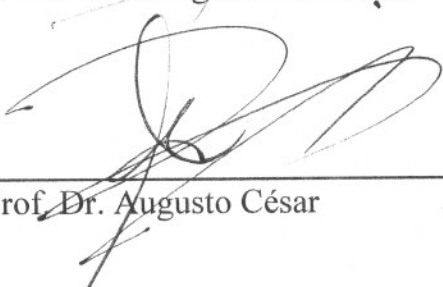
Profa. Dra. Márcia Caruso Bicego



Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende



Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim



Prof. Dr. Augusto César

*Dedico este trabalho à minha esposa Alessandra,
a meu filho Kevin, a meus pais Sérgio e Rasma
e a meus irmãos Paulo, Sandra e Cristina*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao CNPq por ter concedido a bolsa de doutorado; o apoio da FAPESP quanto ao Auxílio Pesquisa concedido; e ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar.

Um agradecimento especial ao Prof. Antonio A. Mozeto pela orientação geral e ao Prof. Denis M.S. Abessa (UNESP, São Vicente, SP), pela sua orientação e participação nos testes ecotoxicológicos realizados; ao Dr. Marcos R.L. Nascimento (CNEN, Poços de Caldas, MG), responsável pelas determinações de metais nos extratos obtidos na LBGqA-UFSCar das amostras coletadas; e Dr. Marcelo Del Grande, responsável pelo estabelecimento das metodologias de análises de compostos orgânicos.

Também agradeço à CODESP, em especial à Dra. Alexandra Sofia Grota, pelas informações cedidas e apoio logístico para as amostragens realizadas, assim como ao Engo. Carlos Alberto da CODESP pela sua ajuda na parte técnica do projeto de dragagem (execução da dragagem).

Ao Prof. Rubens Lopes e ao pessoal do IO-USP pela oportunidade de trabalhar no projeto PROMARLAM, propiciando grande aprendizado.

Gostaria de agradecer, também, ao Luis Aparecido Joaquim e à Maria de Lourdes Santinoni que estiveram sempre presentes. Ao amigo Fernando pelo apoio prestado em muitos momentos na realização deste trabalho, à Luciane, à Marcela e ao Fernando Perina pela força nas coletas e ensaios ecotoxicológicos.

Por fim, agradeço a todos os amigos que, direta ou indiretamente, possibilitaram a realização desta tese: Júlio, Thaís, Marcelo, André, Érida, Luciana, Helena, Larissa, Cássia, Camila, Mabel, Dalva e a todos que passaram pelo LBGqA-UFSCar nestes quatro anos em São Carlos.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	xii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS E HIPÓTESES.....	6
3 ÁREA DE ESTUDO.....	8
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
4.1 Coletas de campo.....	12
4.1.1 Coletas dos dados físico-químicos da água.....	14
4.1.2 Coletas e armazenamento de amostras dos sedimentos e águas	14
4.2 Campanhas de amostragem.....	16
4.3 Análises e determinações em laboratório.....	21
4.3.1 Granulometria.....	21
4.3.2 Metais.....	21
4.3.3 Carbono Orgânico Total (TOC – 'Total Organic Carbon').....	25
4.3.4 Compostos orgânicos.....	25
4.3.4.1 Extração.....	25
4.3.4.1.1 Sedimentos.....	25
4.3.4.1.2 Águas.....	26
4.3.4.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH)	
e alifáticos (<i>n</i> -alcanos).....	26
4.3.4.3 Bifenilas Policloradas (PCB).....	31
4.3.5 Qualidade Analítica.....	33
4.3.6 Testes de Toxicidade.....	36
4.3.7 Análise Estatística.....	40
4.3.8 Experimentos de Microcosmos: Descrição.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1 Parâmetros físico-químicos e composição	
química das águas do canal do Porto de Santos.....	47

5.2 Determinações e análises dos sedimentos.....	55
5.2.1 Granulometria.....	55
5.2.2 Metais.....	57
5.2.3 Sulfetos Volatilizados por Acidificação (AVS) e Metais Simultaneamente Extraídos (SEM).....	63
5.2.4 Compostos orgânicos (hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e bifenilas policloradas).....	72
5.2.5 Testes de Toxicidade.....	88
5.2.6 Sítio de referência para a região estuarina de Santos/São Vicente.....	92
5.2.7 Avaliação dos sedimentos da área de dragagem para o aprofundamento/alargamento do canal e em áreas de expansão portuária.....	100
5.3 Testes Estatísticos – Análise de Correlação e Análise Multivariada. .	105
5.4 Análise Integrada e Hierárquica da Qualidade de Sedimentos.....	113
6 EXPERIMENTOS DE MICROCOSMOS.....	120
7 PROPOSTA DE MODELO CONCEITUAL PARA AVALIAÇÃO DE RISCOS E MONITORAMENTO AMBIENTAL DE ATIVIDADES DE DRAGAGEM.....	129
7.1 Introdução.....	129
7.2 Desenvolvimento de modelo conceitual.....	130
7.3 Apresentação do modelo conceitual aplicado aos dados deste trabalho.....	131
7.4 Monitoramento de Atividades de Dragagem.....	132
8 AVALIAÇÃO DA RESOLUÇÃO CONAMA Nº 344/04.....	134
9 CONCLUSÕES.....	139
BIBLIOGRAFIA.....	143
ANEXOS.....	158

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Métodos de análise e limites de quantificação para metais e semimetais na matriz sedimento (Marcos R.L Nascimento, comunicação pessoal).....	23
TABELA 2. Limites quantificação para amostras de água marinha de diferentes metais e semimetal e técnicas analíticas utilizadas (Marcos R.L Nascimento, comunicação pessoal).....	24
TABELA 3. Íons utilizados no monitoramento dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH).....	28
TABELA 4. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para PAH em água e sedimento.....	29
TABELA 5. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para <i>n</i> -alcanos em água ($\mu\text{g L}^{-1}$) e sedimento ($\mu\text{g kg}^{-1}$).....	30
TABELA 6. Bifenilas Policloradas (PCB): lista dos 32 compostos analisados, com respectivos íons monitorados e recuperação ('spike') atingida no presente estudo. PCBs com * são os compostos recomendados pela USEPA para avaliações ambientais.....	32
TABELA 7. Recuperações para PCB e PAH em sedimento certificado NIST 1944 (National Institute of Standards & Technology, New York/New Jersey Sediment). Concentrações em $\mu\text{g kg}^{-1}$	34 e 35
TABELA 8. Recuperação de metais em sedimento certificado NIST 8704 ('National Institute of Standards & Technology' – Buffalo River).	35
TABELA 9. Características e recuperação de PAH nas membranas SPMD.....	46
TABELA 10. Dados físico-químicos da água coletados nas estações no sítio de dragagem dentro do canal do Porto de Santos (Alemoa e TECON) e no sítio de despejo (SD 1 a 5).....	50 e 51
TABELA 11. Concentração de PAH e <i>n</i> -alcanos nas águas do canal no Terminal da Alemoa e em mar no Sítio de Disposição. Concentrações em $\mu\text{g L}^{-1}$	52 e 53
TABELA 12. Concentração de metais nas amostras de água do canal do Porto de Santos, da cisterna da draga e do mar no sítio de disposição e seu entorno...54	

TABELA 13. Granulometria e teor de umidade dos sedimentos superficiais e do sedimento coletado dentro da cisterna da draga.....	56
TABELA 14. Concentrações de Hg nos sedimentos da Alemoa, TECON, Sítio de Disposição e na cisterna da draga incluindo o material em suspensão (sólidos totais suspensos - STS) (concentrações em mg kg ⁻¹). Valores em itálico violam Nível 1 da CONAMA 344/04 e valores em negrito violam Nível 2 desta resolução.....	59
TABELA 15. Concentração de metais nos sedimentos superficiais do canal do Porto de Santos – Terminal da Alemoa e TECON – do Sítio de Disposição e da cisterna da draga incluindo o material em suspensão (sólidos totais suspensos - STS) (concentrações em mg kg ⁻¹).....	60 e 61
TABELA 16. Resultados de AVS/SEM obtidos para os sítios de dragagem e disposição dos sedimentos coletados no canal do Porto de Santos.....	65
TABELA 17. Médias, desvios padrões e coeficientes de variação para somatórios de SEM e AVS.....	66
TABELA 18. Valores de AVS/SEM normalizados pelo carbono orgânico total (COT) e estimativa de toxicidade das amostras do canal do Porto de Santos e sítio de disposição e seu entorno.....	70
TABELA 19. Concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) presentes nos sedimentos do TECON e Alemoa. Os dados em itálico violam nível 1 da Resolução CONAMA N° 344/04. Concentração - µg kg ⁻¹	74 a 83
TABELA 20. PCB individuais nos pontos amostrais do canal de dragagem, sítio de disposição e cisterna da draga. Concentração - µg kg ⁻¹ . Pontos em branco representam amostras abaixo de LQ (< 0,3 µg kg ⁻¹). PS = particulado suspenso.....	85 e 86
TABELA 21. Síntese dos resultados dos testes de toxicidade com sedimentos integrais, águas intersticiais e elutriatos utilizando os sedimentos coletados na Alemoa, TECON, sítio de disposição, região da pluma de dispersão e de dentro da cisterna da draga Hang Jun 3001 coletado na Alemoa.....	91
TABELA 22. Concentrações de metais nos sítios coletados para verificar a existência de um sítio de referência dentro do estuário, comparados a LUIZ-SILVA et al. (2006). Valores em itálico violam nível 1 da CONAMA 344/04 e valores em negrito violam nível 2 desta resolução. Concentração (mg kg ⁻¹). (P1) Rio Piaçabuçu; (P2) Rio Mariana; (P3) Rio Santana; (P4) margem direita, (P5)	

meio e (P6) margem esquerda do Canal Piaçaguera; (P7) Rio Quilombo e (P8) Rio Diana.....97

TABELA 23. Concentrações de PAH e PCB nos pontos de amostragem para referência. Concentrações em $\mu\text{g kg}^{-1}$98

TABELA 24. Toxicidade aguda e crônica nos sedimentos coletados para identificar possível sítio de referência. Testes realizados por PERINA & ABESSA (2006) e PERINA (2006).....99

TABELA 25. Concentrações de metais, PAH e PCB em amostras de sedimentos coletadas próximas à Dow Química, Ilha Barnabé, N.S. dos Navegantes e Via Férrea. Concentrações dos metais em mg kg^{-1} e dos PAH e PCB em $\mu\text{g kg}^{-1}$. Valores em itálico violam nível 1 da Resolução CONAMA No. 344/04.....101

TABELA 26. Correlação de Pearson (r) entre as variáveis utilizadas nesta análise.....112

TABELA 27. Matriz de classificação dos sedimentos do canal do Porto de Santos segundo esquema de avaliação integrada e hierárquica de qualidade de sedimentos (AIHQs). AI – água intersticial, El – elutriato, T – tóxico, NT – não tóxico, TI – toxicidade incerta, nr – não realizado.....115

TABELA 28. Matriz de classificação dos sedimentos do canal do Porto de Santos presentes na cisterna da draga segundo esquema de avaliação integrada e hierárquica de qualidade de sedimentos (AIHQs). AI – água intersticial, El – elutriato, T – tóxico, NT – não tóxico, TI – toxicidade incerta, nr – não realizado.....116

TABELA 29. Matriz de classificação dos sedimentos do sítio de disposição do material dragado do canal do Porto de Santos e do entorno do mesmo segundo esquema de avaliação integrada e hierárquica de qualidade de sedimentos (AIHQs). AI – água intersticial, El – elutriato, T – tóxico, NT – não tóxico, TI – toxicidade incerta, nr – não realizado.....117

TABELA 30. Matriz de classificação dos sedimentos da área de influência da pluma de dispersão dos sedimentos dispostos no sítio de despejo da lama dragado do canal do Porto de Santos segundo esquema de avaliação integrada e hierárquica de qualidade de sedimentos (AIHQs). AI – água intersticial, El – elutriato, T – tóxico, NT – não tóxico, TI – toxicidade incerta, nr – não realizado.....118

TABELA 31. Valores de pH e E_H (mV) das águas e E_H (mV) dos sedimentos dos experimentos de microcosmos com e sem as membranas SPMDs.....	122
TABELA 32. Concentrações de metais nas águas usadas nos experimentos de microcosmos após 10 dias, 20 dias e 30 dias. Concentrações em $mg L^{-1}$	123
TABELA 33. Concentrações de metais nos sedimentos usadas nos experimentos de microcosmos após 2hs, 10 dias, 20 dias e 30 dias. Concentrações em $mg kg^{-1}$	123
TABELA 34. Concentrações de PAH nas águas usadas para montar os experimentos de microcosmos. Concentrações em $mg L^{-1}$	124
TABELA 35. Concentrações de PAH nos sedimentos usados para montar os microcosmos (sedimento do canal no terminal da Alemoa) e sedimentos dos microcosmos após 10 dias, 20 dias e 30 dias. Concentrações em $\mu g kg^{-1}$	124
TABELA 36. Concentrações de PAH nas membranas usadas nos experimentos de microcosmos após 2hs (0,08 dias), 240hs (10 dias), 480hs (20 dias) e 720hs (30 dias). Concentrações em $ng g^{-1}$ de trioleína.....	126

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Mapa da região do Estuário de Santos, indicando o canal dragado e o sítio de disposição próximo à Ilha da Moela. Modificado de LAMPARELLI et al. (2001).....	9
FIGURA 2. Carta náutica da região de Santos, São Vicente e Guarujá, indicando os pontos amostrais.....	13
FIGURA 3. Pegador Van-Veen com sedimentos do sítio de disposição.....	15
FIGURA 4. Pegador Birge-Ekman com sedimentos do interior da cisterna da draga Hang Jun 3001.....	16
FIGURA 5. Quadrilátero do sítio de disposição do material dragado, indicando os setores G, H e I onde foram descartados os sedimentos retirados do canal, no Terminal da Alemoa e o local de coleta SD 1 dentro do setor H (CODESP, 2005).....	18
FIGURA 6. Seqüência da draga Hang Jun 3001 abrindo a cisterna no sítio de disposição, mostrando o aumento da turbidez na água do mar, próximo à Ilha da Moela.....	19
FIGURA 7. a) Imagem do overflow da draga Hang Jun 3001. b) Recolhimento do braço de dragagem. c) Interior da cisterna da draga Hang Jun 3001 no momento em que estava sendo realizada a dragagem.....	20
FIGURA 8. Extração de compostos orgânicos em erlenmeyer colocados em ultrassom.....	26
FIGURA 9. Anfípodo <i>T. viscana</i> adulto.....	36
FIGURA 10. a) Organismos adultos do ouriço <i>L. variegatus</i> utilizados para indução de gametas. b) Óvulo do ouriço fecundado. c) Embrião desenvolvido – larva pluteus.....	39
FIGURA 11. Montagem do experimento de microcosmos onde encontram-se os frascos com as membranas à esquerda e os frascos onde foram avaliados biodisponibilidade de metais à direita.....	43
FIGURA 12. Membrana semi-permeável (SPMD).....	44

FIGURA 13. a) Frasco mostrando a fixação da membrana SPMD. b) Frasco com a membrana sendo agitado por duas horas em agitador magnético.....	45
FIGURA 14. Hidrocarbonetos alifáticos (<i>n</i> -alcanos) presentes nos sedimentos e nas águas coletadas na primeira fase do projeto do Canal do Porto de Santos..	87
FIGURA 15. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, com as estações de amostragem: (1) Rio Piaçabuçu; (2) Rio Mariana; (3) Rio Santana; (4) margem direita, (5) meio e (6) margem esquerda do Canal Piaçaguera; (7) Rio Quilombo e (8) Rio Diana.....	95
Figura 16. Locais de coleta para avaliação do sedimento para dragagens futuras. Ilha Barnabé (IB); Via Férrea, (VF); e Dow Química (DQ); Santa Cruz dos Navegantes (SCN).....	100
FIGURA 17. Área referente ao Terminal Barnabé-Bagres mostrando a disposição do mesmo sobre área de mangue.....	103
FIGURA 18. Área que será ocupada pelo terminal da Embraport, próximo à linha férrea e ao rio Diana.....	104
FIGURA 19. HCA – análise hierárquica ou de ‘ <i>cluster</i> ’ – com base nos dados de PAH presentes nos sedimentos superficiais do TECON, da Alemoa e do sítio de despejo e da cisterna da draga.....	106
FIGURA 20. ACP – análise de componentes principais – realizado com os dados de PAH presentes nos sedimentos superficiais do TECON, da Alemoa e do sítio de despejo e da cisterna da draga.....	108
FIGURA 21. Representação gráfica dos ‘ <i>loadings</i> ’ das componentes 1 e 2 utilizados nesta análise.....	110
FIGURA 22. Classificação dos sedimentos conforme a qualidade. Pontos vermelhos no Terminal da Alemoa, de Containeres e no sítio de disposição representam sedimentos classe D, contaminados. Ponto amarelo próximo à Ponta da Munduba representa sedimento classe C, moderadamente contaminados. Pontos verdes no entorno do sítio de disposição e área de influência da pluma de dispersão representam sedimentos classe B, não contaminados.....	119
FIGURA 23. Progressão de adsorção de fluoranteno e pireno pelas membranas semi-permeáveis nos experimentos de biodisponibilidade de compostos orgânicos xenobióticos ao longo de 30 dias de experimento.....	127

FIGURA 24. Progressão de adsorção de PAH pelas membranas SPMDs nos experimentos de 2 hs (0,08 dias), 240 hs (10 dias), 480 hs (20 dias) e 720 hs (30 dias).....127

FIGURA 25. Proposta de modelo conceitual indicando as fontes, os mecanismos/processos, as rotas de exposição e os potenciais receptores de contaminantes liberados pelo processo de dragagem/disposição de sedimentos. Os receptores incluem processos de biomagnificação entre os níveis tróficos. 132

FIGURA 26. Fluxograma de avaliação físico-química e ecotoxicológica nos compartimentos água, sedimento e biota que devem ser conduzidos no monitoramento de atividades de dragagem.....133

RESUMO

Este trabalho visa avaliar os impactos causados pelas atividades de dragagem sobre a qualidade dos sedimentos do canal do Porto de Santos, priorizando o levantamento de dados tendo em vista o entendimento das alterações da partição, biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes decorrentes destas atividades. Esta avaliação foi realizada através da determinação da concentração de contaminantes químicos (nutrientes, metais e compostos orgânicos xenobióticos) dos sedimentos (fração fracamente ligada), de suas águas intersticiais e elutriados, e também, através de uma avaliação ecotoxicológica. As amostras foram coletadas nos sítios de dragagem (previamente à mesma) em cinco pontos do canal (dois próximos ao Terminal da Alemoa, dois no Terminal de Containeres e um em frente ao Armazém 23), na draga após a dragagem (no interior da cisterna) e no sítio de disposição (antes e após a abertura da cisterna do navio). Os metais e os compostos orgânicos foram extraídos de acordo com os métodos da USEPA com extração por ácido nítrico e peróxido de hidrogênio para metais e ácido nítrico, sulfúrico e permanganato de potássio para mercúrio e com mistura hexano/acetona em ultra-som para compostos orgânicos. Os metais são determinados por espectrofotometria de absorção atômica e os compostos orgânicos são determinados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Os resultados obtidos foram comparados a diferentes valores-guia de qualidade de sedimentos e aos critérios numéricos para a avaliação e classificação da qualidade de sedimentos a serem dragados que constam da Resolução CONAMA N° 344/04. A partir dos resultados alcançados, foi possível constatar a contaminação do sítio de estudo por compostos orgânicos (como PAH e *n*-alcanos) e por metais (como Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e pelo semimetal As em níveis moderados e uma contaminação mais acentuada por Hg. As concentrações dos sedimentos do terminal da Alemoa estiveram na ordem de 470 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para PAH totais e 0,8 mg kg^{-1} para

Hg total, sendo que este último violou os níveis 1 e 2 da Resolução CONAMA Nº 344/04. Nos testes de toxicidade, embora nos testes realizados com anfípodos (*Tiburonella viscana*), o sedimento integral em si não tenha se mostrado tóxico, suas águas intersticiais e elutriatos mostraram-se tóxicas nos testes realizados com larvas de ouriços (*Lytechinus variegatus*). Pôde-se, também, observar que o material particulado suspenso, coletado no interior da cisterna da draga, apresenta uma concentração maior destes elementos comparando-se ao sedimento original (679 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de PAH totais nos sólidos totais suspensos contra 479 $\mu\text{g kg}^{-1}$ nos sedimentos do canal coletados no terminal da Alemoa) e, como durante a dragagem este material retorna ao ambiente através do “*overflow*” (eliminação da água excedente da cisterna da draga), é de se esperar um impacto negativo causado pelo retorno desses particulados e contaminantes ao ambiente. A partir dos experimentos de microcosmos desenvolvidos, pôde-se constatar que alguns compostos orgânicos, em especial fluoranteno e pireno, são liberados do sedimento para a coluna d'água, fato constatado pelo aumento da concentração desses compostos adsorvidos nas membranas semi-permeáveis (SPMDs) empregadas para tal fim, técnica esta, que poderia ser empregada em programas de monitoramento de atividades de dragagem. Espera-se que, de alguma forma, este trabalho possa contribuir, no futuro, a um melhor planejamento de estratégias de manejo e de tomada de ações para operações de dragagem e disposição de material dragado no ambiente marinho no Brasil.

Palavras chaves: Dragagem, sedimento contaminado, metais, compostos orgânicos, ecotoxicologia

ABSTRACT

“EFFECTS OF DREDGING ON THE QUALITY OF CONTAMINATED SEDIMENTS FROM THE CHANNEL OF THE PORT OF SANTOS: BIOAVAILABILITY AND TOXICITY OF METALS AND PERSISTENT ORGANIC COMPOUNDS”

Contaminated sediments is a worldwide problem, and mobilization of contaminants is one of the most critical issue in environmental risk assessment when dredging projects are concerned. Considering this, we decided to investigate if and how toxic metals and persistent organic compounds such as PAH and PCB are mobilized during dredging operations in the Port of Santos channel (São Paulo State, SE Brazil) in an attempt to assess changes in bioavailability and toxicity of those contaminants. Samples were collected in the dredging site before dredging, in the dredge's hopper (suction hopper dredge) and in the disposal site and its surroundings. Metals and persistent organic compounds were extracted from sediment samples according to USEPA methods for environmental samples. Ecotoxicological assessment was done on bulk sediment samples and in its pore water and elutriate. Results have shown that bulk sediments from the dredging sites are moderately contaminated with As, Pb and Zn and most severely with Hg, as well as had relatively high PCBs and PAHs concentrations (0,8 mg kg⁻¹ for total Hg and 470 µg kg⁻¹ for total PAHs, for example). These results have also shown a 50% increase in the total PAHs concentration in total suspended solids of the water samples collected inside of the dredge's hopper (679 µg kg⁻¹ total PAHs on the total suspended solids against 479 µg kg⁻¹ on bulk sediments from the channel collected on Alemoa terminal). This finding is of great concern as these data refer to the dredge overflow water which is pumped back to the ecosystem during dredging operations. Toxicity tests done with bulk sediment using the amphipod

Tiburonella viscana did not show any toxicity, but the tests with the larvae of the sea urchin *Lytechinus variegatus* showed toxicity to the interstitial waters and elutriates of samples collected in the channel (dredging site), disposal site (sea site) and dredge's hopper. In this study we also compared the obtained results to the widely used sediment quality guidelines (ERL and ERM), and to a sediment quality assessment scheme (based on various lines of evidence), as well as, to the Brazilian National Council for the Environment resolution called CONAMA 344/04. It can be seen in the results obtained in microcosm experiments (laboratory) that some organic compounds, mainly fluoranthene and pyrene, can be released from the sediments to the water. Such release was detected in the analysis of these compounds adsorbed in semi-permeable membranes (SPMDs) used in these tests. We hope that the results of this study will be used in the future to support a better planning of management strategies in dredging operations and sediment disposal in marine environment in Brazil.

Key words: Dredging, contaminated sediments, metals, organic compounds, ecotoxicology

1 INTRODUÇÃO

Uma importante área de pesquisa em países desenvolvidos e em desenvolvimento refere-se à atividade de dragagem e seus impactos ambientais. Por definição, o termo dragagem significa a escavação ou remoção de solo ou rochas do fundo de rios, lagos, e outros corpos d'água por meio de equipamentos denominados “draga” (BRAY et al., 1997). Os principais objetivos da dragagem são, em geral, o aprofundamento e alargamento de canais em rios, portos e baías; remoção de contaminantes do fundo destes canais; e a construção de diques e preparação de fundações para pontes e outras estruturas. O manejo da quantidade de sedimentos, na maioria das vezes através da dragagem, é uma técnica usada há séculos, enquanto que o manejo da qualidade desse recurso natural é assunto muito mais recente (SEDNET, 2003).

A maioria dos portos comerciais situa-se em estuários e baías. Essas áreas são propícias ao estabelecimento humano, devido a algumas características como disponibilidade de água doce, alta produtividade biológica, saída para o mar e baixo hidrodinamismo (ABESSA, 1996), de modo que esses portos geralmente estão inseridos junto a centros industriais e altamente populosos.

Devido às suas características hidrodinâmicas de baixa intensidade, os canais de navegação dos portos tendem a sofrer um processo de assoreamento constante, necessitando de dragagens freqüentes para manter a profundidade adequada à passagem de navios. De forma geral, as operações de dragagem demandam na movimentação de grandes quantidades material sedimentar, tanto no momento de sua remoção quanto na disposição dos mesmos. PECK e PORROVECHIO (2005) apresentam várias estratégias para o gerenciamento de sedimentos que envolvem desde uma política de dragagem a aspectos ambientais, passando por limitações financeiras e terminando com a opção de disposição em terra de sedimentos dragados.

Uma das questões relacionadas ao gerenciamento desses grandes volumes de material sedimentar dragado refere-se à sua qualidade. Pelas condições geográficas locais, os estuários e baías acabam recebendo a descarga de resíduos industriais, domésticos e portuários oriunda de múltiplas atividades nas bacias hidrográficas, fazendo com que os sedimentos presentes no fundo dos canais de navegação dos portos frequentemente estejam contaminados por metais, semimetais e compostos orgânicos persistentes, alguns dos quais, tendo alto poder de bioacumulação, biomagnificação e toxicidade. Esse material contaminado requer condições diferenciadas de manuseio, pela possibilidade de ocorrerem efeitos tóxicos à biota aquática. Assim, as operações de dragagem e disposição de sedimentos contaminados devem ser planejadas e realizadas de maneira ambientalmente segura, isto é, de modo a prevenir possíveis riscos ao ambiente.

Segundo BRIDGES et al. (2005), alguns metais, em especial o mercúrio, e vários compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA ou PAH, do inglês 'polycyclic aromatic hydrocarbons') e bifenilas policloradas (BPC ou PCB, do inglês 'polychlorinated biphenyls') apresentam grande poder de bioconcentrar e biomagnificar na cadeia trófica. Locais com altas concentrações destes compostos representam fontes antropogênicas tais como produtos químicos, combustão de combustíveis fósseis, etc. O entendimento das vias de exposição de invertebrados bentônicos e peixes e o potencial direto de toxicidade dos sedimentos pode ser avaliada através dos valores guias de qualidade de sedimentos que serão discutidos adiante.

Em países em desenvolvimento, como o Brasil, existem poucas informações relacionadas com as atividades de dragagem (TORRES, 2000; TORRES & CALLIARI, 2004; PORTOS e NAVIOS, 2005). Em muitos casos, informações já existentes não são divulgadas para a comunidade, ficando retidas nas administrações dos portos aos quais se referem. Além disso, poucos portos e

canais que necessitam de dragagens apresentavam qualquer tipo de avaliação e monitoramento ambiental.

Nesse contexto, entrou em vigor em 25 de março de 2004 a primeira resolução sobre dragagem do Brasil (Resolução CONAMA nº 344/04) que impõe uma série de regulamentações sobre as atividades de dragagens e disposição de sedimentos em águas jurisdicionais brasileiras e cria dispositivos legais que auxiliam na tomada de decisão a respeito de sedimentos dragados.

Após o surgimento desta Resolução CONAMA, a Secretaria de Meio Ambiente do Governo do Estado de São Paulo decidiu criar uma norma que regulamenta a disposição de material dragado em solos. Denominada Resolução SMA nº 39 esta norma entrou em vigor em 21 de julho de 2004 e baseia-se em valores orientadores estabelecidos pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo) para solos e águas subterrâneas. O surgimento destas legislações tem provocado mudanças na forma com que os portos gerenciam a questão dos sedimentos contaminados, de modo a compatibilizar essas atividades com a preservação ambiental.

Estas resoluções baseam-se na aplicação de critérios numéricos de qualidade de sedimentos (mais corretamente denominados de valores-guia de qualidade de sedimentos ou VGQSs). Uma das classes de VGQSs amplamente usados em estudos similares é aquele embasado no equilíbrio de partição (EqP), que é derivado com base na partição do contaminante entre a água (fase dissolvida propriamente dita) e a partícula do sedimento e/ou a biota (DI TORO, et al., 1990; USEPA, 2000a). Com relação a metais, há dois VGQSs, sendo o primeiro da fase sólida ou do AVS (sulfetos volatilizáveis por acidificação) (ANKLEY, et al., 1996; USEPA, 2000b), segundo o qual a toxicidade desses elementos não deve se manifestar se houver um excesso de AVS em relação aos metais extraídos simultaneamente (SEM) segundo método de ALLEN et al. (1993).

O segundo VGQS é o das águas intersticiais (VGUTAI), que admite ou supõe, que a rota principal da contaminação dos organismos é a água e depende, fundamentalmente, da concentração dos contaminantes (metais e compostos orgânicos xenobióticos) deste meio.

Além dos VGQs do equilíbrio da partição acima comentados, há aqueles empiricamente derivados (e.g., WENNING et al., 2005), que se baseiam em extensos bancos de dados de concentração de contaminantes nos sedimentos e testes de toxicidade (dados emparelhados) com diversos organismos como: (a) concentração em nível de ‘*screening*’; (b) intervalo de efeitos baixos (‘ERL’) e intervalo de efeitos médios (‘ERM’); (c) nível limiar de efeitos (‘TEL’) e nível provável de efeitos (‘PEL’); (d) limiar de efeitos aparentes (‘AET’); (e) concentração limiar de efeitos (‘TEC’) e concentração provável de efeitos (‘PEC’) (‘*consensus-based guidelines*’) e (f) modelo de regressão logística (‘LRM’). Esses VGQs são valores numéricos de concentrações de contaminantes químicos que têm a intenção de proteger os recursos biológicos ou de fazerem a previsão dos efeitos adversos a estes recursos ou ambas as coisas. De uma forma simplificada, podemos dizer que a derivação destes VGQs foi baseada em concentrações de efeito (EC – ‘*effect concentrations*’) ou concentrações de risco (HC – ‘*hazard concentrations*’) que em alguns casos foram definidas pelo 10º ou 15º percentil de abundância (EC₁₀ ou EC₁₅) para espécies sensíveis às variações nas concentrações destes elementos e compostos químicos, sendo que o efeito médio é considerado no 50º percentil (EC₅₀) (USACE, 1998a; LEUNG et al., 2005). Os efeitos severos consideram o 95º percentil (EC₉₅) onde há mortalidade em cerca de 95% das espécies teste.

Outra estratégia importante para avaliar a qualidade de sedimentos é a consideração dos dados levantados no contexto de uma avaliação integrada e hierárquica da qualidade de sedimentos relacionado a linhas de evidências. Segundo CHAPMAN et al. (1999), AHLF et al. (2002), CHAPMAN & ANDERSON (2005) e MOZETO et al. (2006), várias características do sistema

em estudo devem ser consideradas. Os dados pré-existentes devem ser examinados visando a identificação (i) das espécies químicas contaminantes de preocupação ambiental; (ii) dos organismos receptores potenciais de preocupação ambiental; (iii) rotas de exposição dos organismos aos contaminantes; (iv) a existência de recomendações ou restrições ao consumo de peixes ou outro elemento da biota; (v) estabilidade dos sedimentos; (vi) a acessibilidade de 'end-points' adequados dos testes de toxicidade a serem empregados; e (vii) dos sítios de referência apropriados, suas localizações e características.

Pelo seu tamanho e capacidade de movimentação de carga, o Porto de Santos é considerado o mais importante do Brasil e da América Latina. Particularmente, para esse porto, a questão da dragagem já vem sendo discutida há alguns anos, tendo assumido grande importância regional e sendo objeto central de debates realizados na região. Além disso, ação proposta pelo Ministério Público Estadual chegou a paralisar as operações de dragagem em 2001, após a constatação de contaminação nos sedimentos do canal (Jornal O Estado de São Paulo de 22/08/2001 e 09/09/2002). De fato, existem trabalhos abordando a poluição existente nos sedimentos da região (ABESSA et al., 2001; ABESSA, 2002; LAMPARELLI et al, 2001; FUKUMOTO, 2003), porém ainda inexistem estudos aprofundados que avaliem as alterações na partição, biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes químicos e os riscos ambientais potenciais decorrentes da dragagem.

2 OBJETIVOS E HIPÓTESES

Este trabalho visa:

- Avaliar como e quanto o processo de dragagem afeta a qualidade e a dispersão dos sedimentos do canal do Porto de Santos, priorizando o levantamento de dados para o entendimento das alterações da partição, biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes decorrentes destas atividades.
- Avaliar os efeitos do processo de oxidação dos sedimentos sobre o trinômio partição-biodisponibilidade-toxicidade que pode ocorrer durante a dragagem sendo estudados, em laboratório, através de experimentos usando microcosmos onde são simulados diferentes tempos de oxidação para a razão sedimento-água que usualmente ocorre numa operação de dragagem.
- Verificar o processo de liberação de contaminantes orgânicos que podem ocorrer durante o processo de dragagem e depois, no sítio de disposição no mar, avaliados em microcosmos através do uso de membranas semi-permeáveis (do inglês: SPMDs ou ‘semipermeable membrane devices’).
- Avaliar a aplicação de diversos modelos existentes (Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos, os VGQSs, ou esquemas integrados e hierárquicos) para a avaliação e classificação da qualidade de sedimentos com vistas à dragagem, incluindo-se aqueles da nova Resolução CONAMA Nº 344/04 sobre dragagem. Como esta norma de dragagem terá um prazo de cinco anos a partir de sua data de publicação para ser avaliada, a expectativa é de que os resultados deste estudo subsidiarão a elaboração de planos de gestão e monitoramento mais adequados aos processos de avaliação da qualidade dos sedimentos *in situ*, de dragagem e de disposição dos sedimentos em ambiente marinho.

Com base no exposto acima as principais hipóteses deste trabalho são as seguintes:

- (1) a dragagem provoca drásticas alterações físicas e químicas dos sedimentos dragados, promovendo a remobilização dos contaminantes preferencialmente ligados às partículas mais finas, processo este que terá como consequência alterações na partição, biodisponibilidade e toxicidade dos mesmos; e
- (2) a dragagem do canal do Porto de Santos promove a dispersão destes poluentes no sítio de dragagem, no interior do estuário de Santos e no local de disposição no mar e na pluma que se forma de acordo com as condições de maré podendo causar impacto negativo na biota do ecossistema da região de estudo.

3 ÁREA DE ESTUDO

O Porto de Santos, o maior da América Latina, está localizado no Estuário de Santos, uma área adequada à atracação de navios e outras atividades portuárias, sendo controlado pela CODESP (Companhia Docas do Estado de São Paulo). O Estuário Santista caracteriza-se por um relativamente baixo hidrodinamismo e recebe uma grande contribuição de sedimentos de origem continental (partes mais altas das bacias hidrográficas dos cursos de água), tornando-se assim, altamente vulnerável ao assoreamento e à acumulação de contaminantes associados aos sedimentos, fazendo com que a profundidade de sua calha de navegação seja constantemente reduzida.

O canal navegável possui 13.013 metros de cais acostável, com profundidade variando de 5 a 13,5 metros da seguinte forma (AGEM, 2000; ver Figura 1):

- Seção A – da Barra até a Fortaleza – projetado para 14 m de profundidade, porém apresenta aproximadamente 13,5 m;
- Seção B – da Fortaleza até a Torre Grande – projetado e mantido em 13 m, inclusive as bacias de evolução;
- Seção C – da Torre Grande até a Alemoa – projetado e mantido em 12 m, inclusive as bacias de evolução da ilha Barnabé, Saboó e Alemoa;
- Seção D – da Alemoa até a COSIPA – projetado e mantido em 12 m (trecho não dragado há oito anos, interditado pela CETESB devido à contaminação e que não será contemplado neste projeto).

O material presente no fundo do canal portuário é composto fundamentalmente por sedimentos finos (silte e argila) com traços de areia (AGEM, 2000). A extremidade sul do canal apresenta correntes muito fortes, inclusive com pontos onde não é preciso dragar, pois a profundidade se mantém naturalmente a 17m.

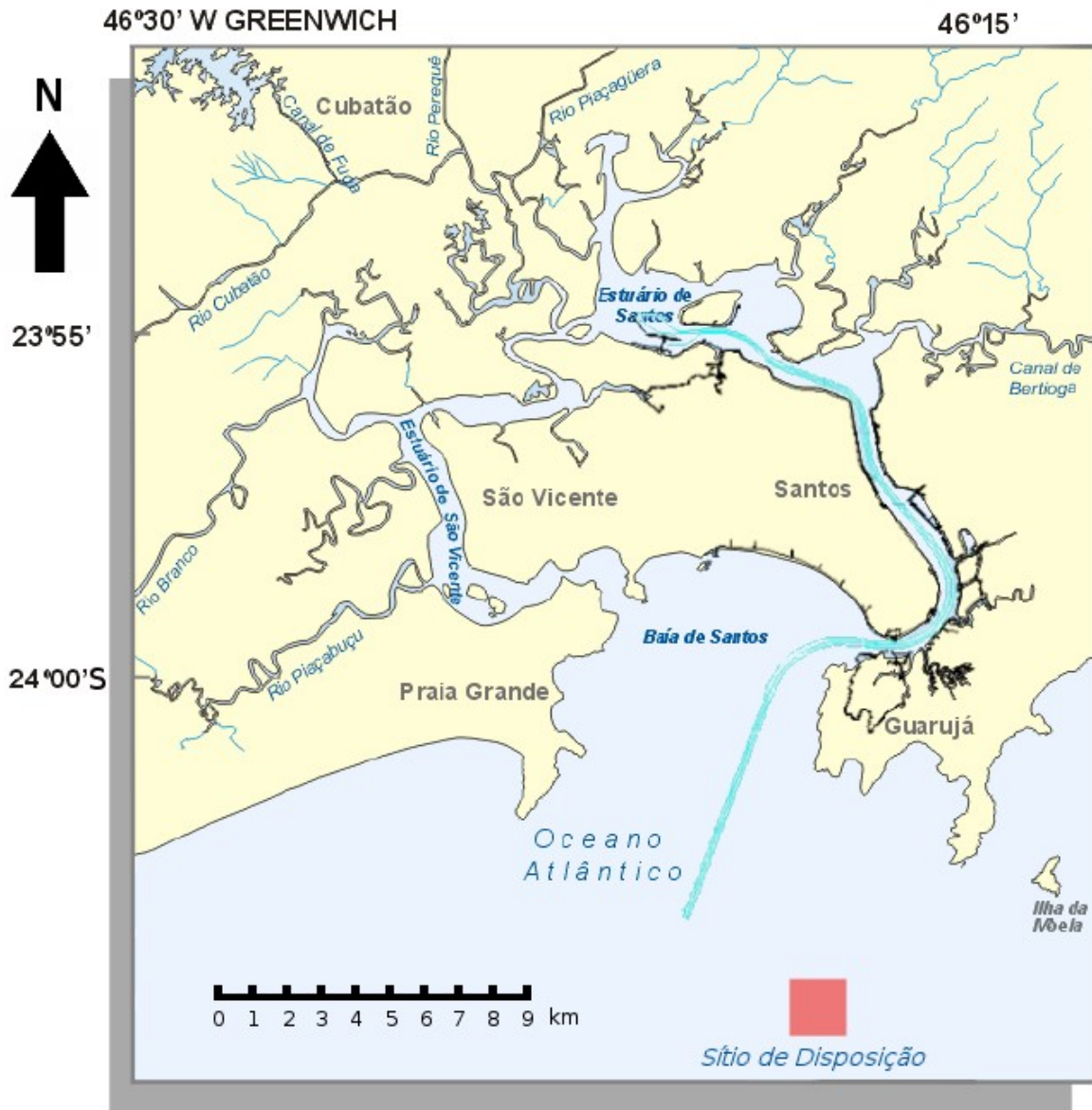


FIGURA 1 - Mapa da região do Estuário de Santos, indicando o canal dragado e o sítio de disposição próximo à Ilha da Moela. Modificado de LAMPARELLI et al. (2001).

Desde 1995 já foram dragados $23 \times 10^6 \text{ m}^3$ (SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE, 2002, em FUKUMOTO, 2003). O volume médio a ser dragado na região portuária é de $4.000.000 \text{ m}^3$ a cada dezoito meses divididos em 400.000 m^3 para o canal da barra; 350.000 m^3 para o canal entre o Entreposto de Pesca e a Torre Grande e Bacias de Evolução; $1.100.000 \text{ m}^3$ para o canal e

Bacias de Evolução entre Torre Grande e Saboó; e 2.150.000 m³ na Bacia de Evolução do Terminal Alemoa.

A área de disposição do material dragado, em mar aberto, localiza-se a sudoeste da ilha da Moela (litoral do Guarujá) e apresenta uma área de aproximadamente 3,24 km² (coordenadas: Latitude 24°04' S a 24°05' S e Longitude. 46°18' W a 46°19' W). O regime de correntes nesta região varia pouco ao longo do ano e apresenta-se, na maior parte do tempo, paralela à costa, na direção leste/oeste, dispersando os sedimentos em suspensão por uma extensa área conforme o sentido das correntes (LEITÃO et al., 2000). É bom ressaltar que este trabalho não mediu o transporte de fundo do material particulado, apenas da pluma superficial e sub-superficial.

Estudos pregressos realizados por LAMPARELLI et al. (2001) e ABESSA (2002), identificaram certas áreas do estuário com sedimentos contaminados, devido ao lançamento de efluentes industriais, resíduos domésticos e de outras fontes de contaminação.

O relatório da CETESB (LAMPARELLI et al., 2001) aponta que nas últimas décadas (mais especificamente, entre 1984 e 1994) houve uma diminuição significativa do volume de contaminantes descartado no estuário pelas indústrias do Pólo de Cubatão, chegando a 90% para alguns compostos, embora admita que a região continue impactada, principalmente por metais, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como o benzo(a)pireno e alguns compostos organoclorados, tanto nos sedimentos como em organismos aquáticos (peixes, siris, ostras e caranguejos). De acordo com este relatório, estudos recentes (realizados entre 1997 e 1998) indicaram a persistência de problemas de acumulação de poluentes nos sedimentos dragados do canal do porto e, portanto, potencialmente disponíveis à biota aquática, pondo em risco a saúde pública e o equilíbrio ecológico dos ecossistemas costeiros da região (PRÓSPERI et al., 1999 em LAMPARELLI et al, 2001). Além disso, em uma revisão da série histórica de dados sobre contaminação dos sedimentos do canal de Santos,

ABESSA (2002) mostrou haver uma tendência de aumento nas concentrações de alguns metais e hidrocarbonetos, em especial nas regiões internas do estuário.

O canal do Porto de Santos apresenta uma camada espessa de sedimentos finos não consolidados de origem predominantemente terrestre e uma camada superficial muito fina provavelmente oxidada devido à turbulência da coluna d'água em função de intenso tráfego de embarcações e à incidência de ventos e marés (CONSULTORIA PAULISTA DE ESTUDOS AMBIENTAIS, 2003b).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Considerando que o objetivo central deste trabalho é avaliar como o processo de dragagem afeta a partição, a biodisponibilidade e a toxicidade de contaminantes orgânicos e inorgânicos dos sedimentos dragados do canal do Porto de Santos, as seguintes atividades foram realizadas: (a) avaliação química e toxicológica dos sedimentos *in situ*, isto é, dos sítios sob dragagem em ambiente estuarino; (b) avaliação química e toxicológica dos sedimentos na embarcação (cisterna – porão do navio); (c) avaliação química e toxicológica dos sedimentos no sítio de disposição em ambiente marinho e de seus arredores; e (d) avaliação do papel da oxidação dos sedimentos na mobilização e biodisponibilidade de contaminantes orgânicos através de experimentos em microcosmos nos com uso de membranas semi-permeáveis (SPMDs).

4.1 Coletas de campo

Nos sítios de dragagem foram definidos cinco pontos de amostragem, localizados no canal do Porto de Santos, na calha do canal navegável, em função do histórico da distribuição de contaminantes obtido de dados pregressos da área: dois nas proximidades do terminal da Alemoa, dois em frente ao terminal de Contêineres e Veículos (TECON/TEV) e um em frente ao Armazém 23. No sítio de disposição foi amostrado um ponto dentro do quadrilátero de disposição, quatro pontos no entorno do mesmo e cinco pontos na área de influência da pluma de dispersão de particulados. Os pontos amostrais do presente estudo estão representados na Figura 2.

Foram também investigados locais ou sítios dentro do estuário e externos à área do porto (cabeceiras das bacias hidrográficas), que serviram de sítios para a obtenção de valores de referência para a avaliação da contaminação dos sedimentos do canal.

Todos os pontos de coleta foram georeferenciados com auxílio de um aparelho GPS (Global Positioning System, Garmin 12 CX Personal Navigator). Para a realização das coletas, foram utilizadas embarcações gentilmente cedidas pela CODESP em função de um protocolo de cooperação pré-estabelecido entre o LBGqA-DQ/UFSCar e aquela instituição.



FIGURA 2. Carta náutica da região de Santos, São Vicente e Guarujá, indicando os pontos amostrais (Terminal da Alemoa – Al 1 e 2, em frente ao Armazém 23 – Arm 23 e Terminal de Contêineres – TECON – T 1 e 2 no canal dragado, sítio de disposição – SD 1, entorno do sítio de disposição – SD 2 a 5 e área de influência da pluma de dispersão – dois pontos na ilha da Moela – P1 e P2, um em frente da baía de Santos – P 3, um na ponta da Munduba – P 4 e um em frente à praia da Enseada no Guarujá – P 5). A Ilha da Moela está representada com contorno verde.

4.1.1 Coletas dos dados físico-químicos da água

Em cada ponto de amostragem, foram feitas determinações *in situ* de profundidade, temperatura, pH, E_H , oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, salinidade e sólidos totais dissolvidos na superfície da coluna d'água, a 5m e no fundo, utilizando uma sonda multi-eletrodo marca Hydrolab modelo 'Quanta Water Quality Monitoring System'; também foram coletadas amostras de água da coluna d'água e da interface água-sedimento para determinação de carbono orgânico total (COT), metais e compostos orgânicos com o uso de uma garrafa Van-Dorn de 5 L. As amostras para metais (1 L) foram preservadas em garrafas de PVC com ácido nítrico em $pH < 2,0$ e as amostras para compostos orgânicos (1 L) foram preservadas em garrafas de vidro com ácido sulfúrico também em $pH < 2,0$.

4.1.2 Coletas e armazenamento de amostras dos sedimentos e águas

Os sedimentos superficiais (aproximadamente 10 cm de profundidade), tanto do canal de navegação do porto como do mar próximo ao sítio de disposição, foram amostrados com auxílio de uma draga tipo garra (pegador Birge-Ekman dentro do canal e na cisterna da draga – próprio para sedimentos lamosos e com área aproximada de $0,0225m^2$ – e pegador Van-Veen no sítio de disposição e proximidades – próprio para sedimentos tanto lamosos como arenosos e com área aproximada de $0,04m^2$ – Figura 3). O material foi armazenado em sacos plásticos para análise de granulometria, metais, TOC, testes ecotoxicológicos e extração de água intersticial e em marmitas de alumínio para análises químicas de compostos orgânicos xenobióticos. As amostras de sedimento foram armazenadas em caixa de isopor com gelo a aproximadamente $4^{\circ}C$. Ao chegar ao laboratório, as marmitas de alumínio foram congeladas a $-20^{\circ}C$ para posterior análise dos compostos orgânicos e as embalagens plásticas para as demais determinações foram armazenadas em geladeira a $4^{\circ}C$.



FIGURA 3. Pegador Van-Veen com sedimentos do sítio de disposição.

O material retido e acumulado (sedimentos) na cisterna (porão) da draga após a dragagem foi coletado com auxílio de draga Birge-Ekman (FIGURA 4) e a água superficial (ou elutriato) amostrada com garrafa Van-Dorn. Essas amostras de água representam como já dito, elutriatos naturais originados pelo processo de dragagem e transporte nas caçambas. Foram coletadas duas amostras de sedimento e duas de água, uma no sítio de dragagem, logo após a dragagem e outra no sítio de despejo, antes de se abrirem as comportas, transcorrido o tempo de viagem entre os sítios de dragagem e de disposição. Essas amostras de sedimento e água foram analisadas da mesma forma que aquelas coletadas nos sítios de dragagem. No entanto, não foi avaliada a toxicidade de água intersticial nesta etapa do trabalho, uma vez que o elutriato foi aqui considerada como a fração representativa das mesmas (i.e., o elutriato foi considerado um substituto das águas intersticiais).



FIGURA 4. Pegador Birge-Ekman com sedimentos do interior da cisterna da draga Hang Jun 3001.

4.2 Campanhas de amostragem

No primeiro ano deste projeto, foi feita uma visita ao Porto de Santos no dia 28/02/2005, a qual incluiu uma reunião na sede da CODESP e uma viagem de lancha para reconhecimento do sítio de estudo e pré-identificação dos possíveis pontos amostrais. Neste mesmo ano, foram realizadas duas campanhas de amostragem, uma entre os dias 4-6 de abril/2005 e outra campanha entre os dias 28-30 de junho de 2005. Na Campanha I (abril/05) foram coletados sedimentos superficiais e água de fundo no canal do porto em dois pontos no TECON/TEV (Terminal de Contêineres/Terminal de Veículos) e dois pontos no terminal da Alemoa. A draga Hang Jun 3001, vinculada à empresa Enterpa S.A., estava atuando no terminal da Alemoa, sendo que foi possível amostrar o sedimento e material particulado em suspensão (o mesmo que é descartado no chamado ‘*overflow*’¹) do interior da cisterna da draga para verificar, em laboratório, o comportamento do mesmo.

¹ A draga, ao aspirar o sedimento do fundo do canal precisa sugar para dentro da cisterna quatro partes de água para uma parte de sedimento. Ao encher a cisterna, essa água excedente é jogada para fora.

Na Campanha II (junho/05), foram amostrados o canal em frente ao armazém 23 e os pontos no mar referentes ao sítio de disposição do material dragado. A Capitania dos Portos/Marinha do Brasil fez, à CODESP, a exigência de que o quadrilátero onde ocorre o despejo do sedimento dragado do porto fosse dividido em nove sub-quadriláteros, com o intuito de evitar abalroamento das dragas que estavam atuando na retirada do sedimento do porto (a Figura 5 representa o quadrilátero de disposição do sedimento dragado, destacando os setores G, H e I onde foram descartados os sedimentos dragados do terminal da Alemoa). Foi feita a coleta de sedimento superficial no centro do sub-quadrilátero onde eram descartados os sedimentos retirados do terminal da Alemoa (SD 1, setor H, Figuras 2 e 5) e em quatro pontos no entorno do quadrilátero, a uma distância de 1 milha náutica (1,8 km) deste ponto (SD 2 a 5, Figura 2). Em todos os pontos, o sedimento superficial foi amostrado com um pegador do tipo VanVeen. Um fato interessante para o alcance deste estudo foi que algumas das estações nesta região puderam ser amostradas logo após a draga Hang Jun 3001 abrir as comportas de sua cisterna, despejando o sedimento que havia sido dragado recentemente (Figura 6). No instante em que as coletas de sedimento terminaram, foi possível situar a nossa embarcação atrás da draga Hang Jun para coletar água de superfície logo atrás da mesma, a fim de se determinar a quantidade de material particulado presente na pluma de “*overflow*” (Figura 7). Este dado será discutido adiante no tópico de parâmetros físico-químicos da água.

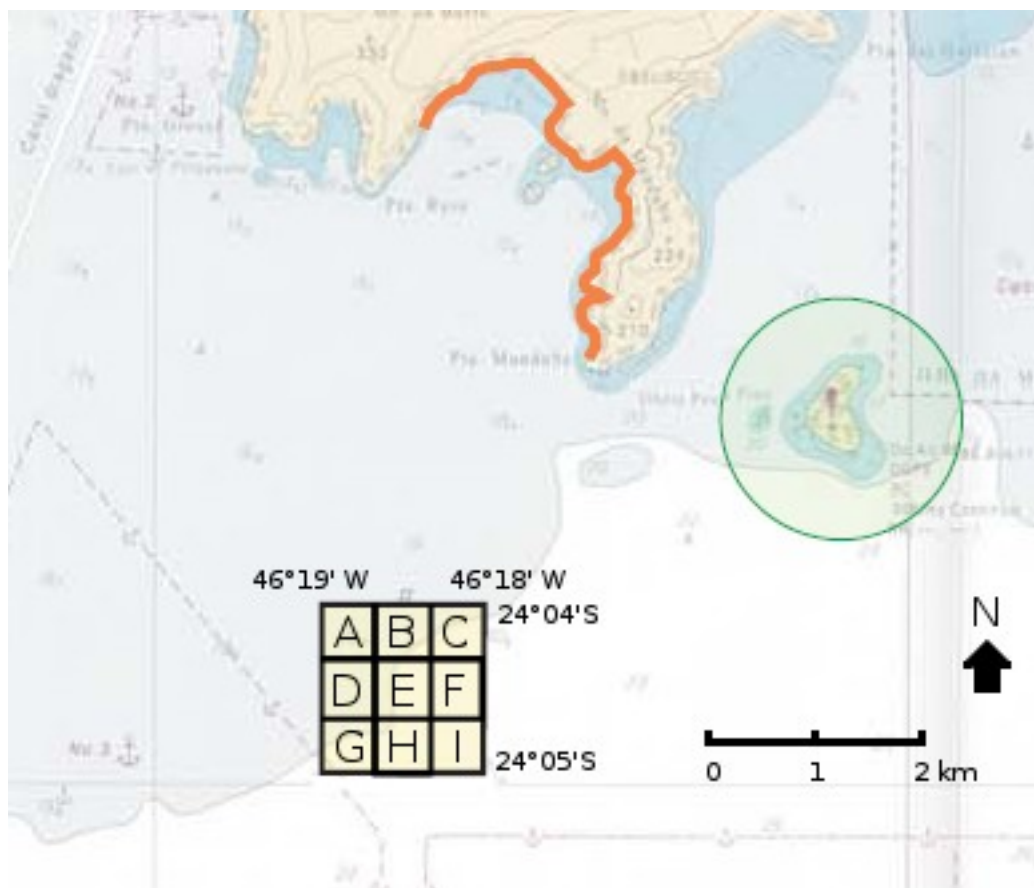


FIGURA 5. Quadrilátero do sítio de disposição do material dragado, indicando os setores G, H e I onde foram descartados os sedimentos retirados do canal, no Terminal da Alemoa e o local de coleta SD 1 dentro do setor H (CODESP, 2005).

No ano de 2006 foram realizadas novas campanhas de amostragens. Uma delas, dividida entre os dias 19 e 29 de maio de 2006 na região próxima à Baía de Santos e ao Guarujá foi realizada a fim de se determinar possíveis padrões de distribuição dos contaminantes na área de dispersão da pluma de sedimentos dragados. Outras amostragens realizadas em 15 de fevereiro e 9 de agosto de 2006, dentro do estuário de Santos, nos rios Piaçabuçu, Mariana, Santana, Quilombo e Diana, no Canal Piaçaguera, próximo à praia de Santa Cruz dos Navegantes, na saída do porto para a Baía de Santos, próximo a Ilha Barnabé, próximo à Via Férrea, na entrada do Canal de Bertioga e próximo ao mangue da Dow Química com o intuito de possibilitar a obtenção de amostras

para a definição de um sítio de referência dentro do estuário para comparação com os demais dados obtidos nos pontos amostrais de estudo e comparar pontos da região do porto onde existe a possibilidade de dragagens num futuro próximo. Estas amostragens foram realizadas pela equipe do Prof. Denis M.S. Abessa da UNESP de São Vicente, com a participação do LBGqA nas análises físico-químicas das amostras coletadas.

A última campanha de amostragem foi realizada em 30 de janeiro de 2007, no terminal da Alemoa, para coletar amostras de sedimento e água utilizados nos experimentos com os microcosmos.

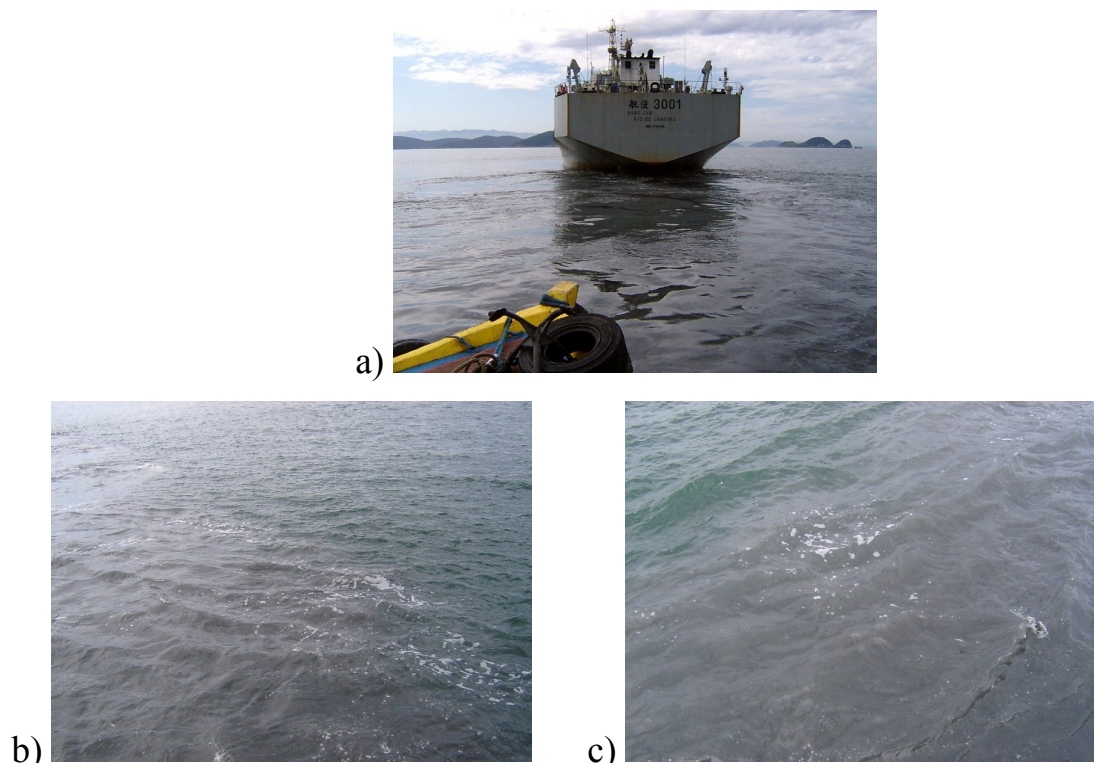


FIGURA 6. Seqüência da draga Hang Jun 3001 abrindo a cisterna no sítio de disposição, mostrando o aumento da turbidez na água do mar, próximo à Ilha da Moela.

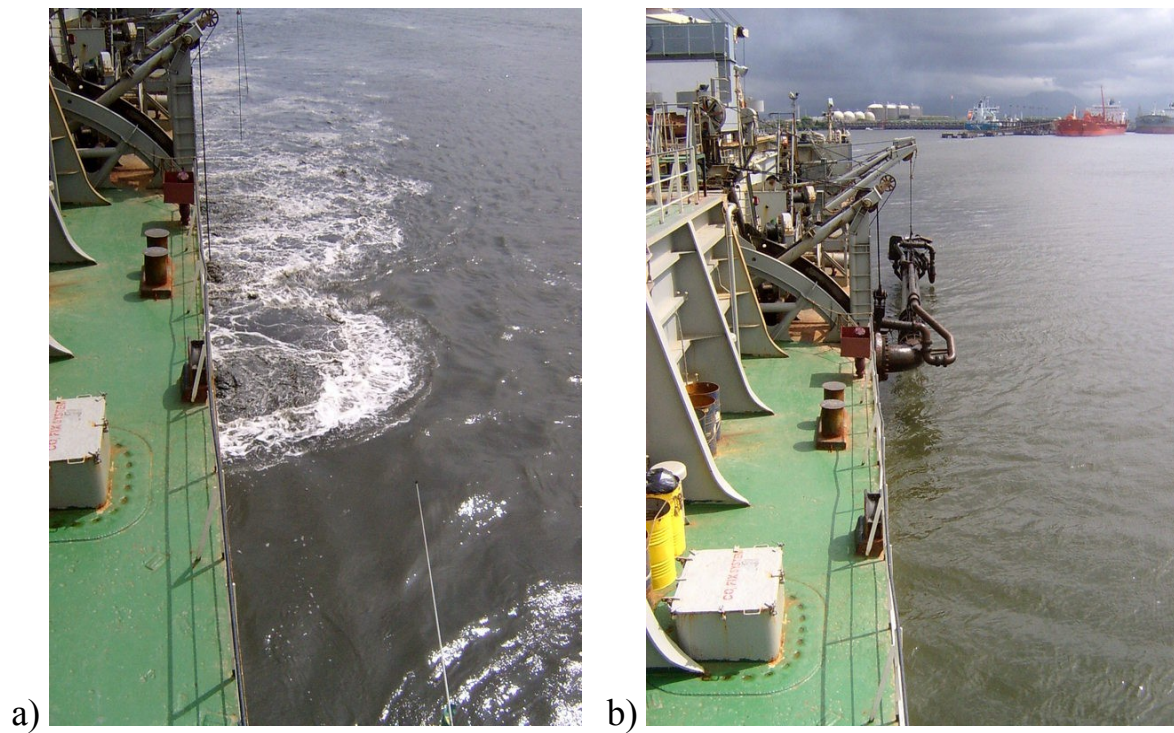


FIGURA 7. a) Imagem do overflow da draga Hang Jun 3001. b) Recolhimento do braço de dragagem. c) Interior da cisterna da draga Hang Jun 3001 no momento em que estava sendo realizada a dragagem.

4.3 Análises e determinações em laboratório

4.3.1 Granulometria

As análises granulométricas foram realizadas a partir do peneiramento dos sedimentos *in natura* em uma série de peneiras de diferentes aberturas de malhas para obter material grosseiro (areia) e por sedimentação (através de densímetro) para quantificar material fino (silte e argila – menores que 0,070 mm) segundo método NBR 7181 (ABNT, 1984).

4.3.2 Metais

As análises químicas de metais (Ag, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb e Zn) e dos semimetais As e Se, foram realizadas em amostras de águas, sedimento total, elutriato e águas intersticiais, extraídas por centrifugação a 3.000 rpm.

O sedimento foi seco em estufa a 60°C por 24 hs, macerado e homogeneizado. Para tais análises (exceto para o Hg) adotou-se a extração segundo método 3050B da USEPA (1996), a qual usa ácido nítrico diluído 1:1 e concentrado e peróxido de hidrogênio 30% aquecido a 90°C em chapa. Para a análise de Hg total adotou-se a extração adaptada dos métodos 245.5 e 245.6 da USEPA (1991) com o emprego de ácido nítrico e sulfúrico concentrados, permanganato de potássio 7,5%, persulfato de potássio 8%, aquecendo a 95°C em banho-maria e posterior adição de cloridrato de hidroxilamina 15%. A Resolução CONAMA No. 344/04 sugere método semelhante, porém com o emprego de ácido nítrico e extração em microondas. A diferença entre estes métodos é apenas no tempo de execução, sendo o método recomendado pela resolução CONAMA ligeiramente mais rápido. Os extratos possuem volume final de 100 mL.

As amostras líquidas (águas, águas intersticiais e elutriatos) tiveram análises diretas para As, Cr, Hg e Se e pré-concentração com ácido pirrolidina

ditiocarbamato de amônio (do inglês: APDC – “ammonium pyrrolidine dithiocarbamate”) (GRASSHOFF et al., 1999), a qual consiste em extrair os metais em uma fase orgânica e concentrar em meio de ácido nítrico, de um volume inicial de 250 mL para um volume final de 25 mL.

Os sulfetos volatilizados por acidificação (AVS) e os metais extraídos simultaneamente (SEM) foram extraídos segundo ALLEN et al. (1993) onde aproximadamente 5g (massa determinada com precisão de $\pm 0,0001$ g) de sedimento *in natura*, recentemente coletado, é colocado em balão de fundo redondo, fechado, com agitação magnética e fluxo de nitrogênio a temperatura ambiente. 20 mL de HCl 6M são adicionados à amostra e o tempo de extração é de 30 minutos. Conforme os metais divalentes potencialmente disponíveis (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, conhecidos por MSE) são liberados do enxofre que se encontra na forma de monossulfeto, este se volatiliza e é carregado pelo N₂ para um frasco contendo NaOH 0,5M. O sulfeto é determinado por espectrofotometria molecular visível e os metais são determinados por espectrofotometria de absorção atômica de chama (F-AAS – ‘*flame atomic absorption spectrophotometry*’) conforme indica SILVÉRIO (2003). Os resultados, porém, são reportados em peso seco de amostra.

Os metais e semimetais foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica convencional ou chama (Cu, Cr, Ni, Pb e Zn), forno de grafite (Cd e Ag), gerador de hidretos (As e Se) ou vapor frio (Hg) (método CV-AAS – ‘*cold vapor - atomic absorption spectrophotometry*’). Os limites de detecção e os métodos de leitura dos elementos constam das Tabelas 1 e 2. As determinações espectrofotométricas foram feitas no Laboratório de Poços de Caldas, MG, da CNEN, sob supervisão do Dr. Marcos R. L. do Nascimento nos extratos produzidos no LBGqA/DQ-UFSCar.

TABELA 1. Métodos de análise e limites de quantificação para metais e semimetais na matriz sedimento (Marcos R.L Nascimento, comunicação pessoal).

Elemento	Método	Limites de quantificação nas condições do método (mg kg ⁻¹)
Ag	GF-AAS	0,2
As	HG-AAS	0,3
Cd	GF-AAS	0,02
Pb	F-AAS	5,0
Cu	F-AAS	1,0
Cr	F-AAS	2,0
Hg	CV-AAS	0,025
Mn	F-AAS	3,5
Ni	F-AAS	2,5
Se	HG-AAS	2,0
Zn	F-AAS	1,0

ICP-AES: Espectrometria de emissão atômica com plasma de indução acoplada.

F-AAS: Espectrofotometria de absorção atômica com chama convencional.

HG-AAS: Espectrofotometria de absorção atômica com gerador de hidretos.

GF-AAS: Espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite.

CV-AAS: Espectrofotometria de absorção atômica com vapor frio, sem chama.

TABELA 2. Limites de quantificação para amostras de água marinha de diferentes metais e semimetal e técnicas analíticas utilizadas (Marcos R.L Nascimento, comunicação pessoal).

Elementos	Métodos	Obs.	Limite de quantificação nas condições do método (mg L ⁻¹)
As	HG-AAS	(2)	0,002
Cd	APDC/F-AAS	(3)	0,001
Pb	APDC/F-AAS	(3)	0,01
Cu	APDC/F-AAS	(3)	0,001
Cr	GF-AAS	-	0,04
Mn	F-AAS	(1)	0,07
Hg	CV-AAS	(4)	0,0001
Ni	APDC/F-AAS	(3)	0,005
Zn	F-AAS	(1)	0,04

Métodos:

ICP-AES: Espectrometria de emissão atômica por plasma de indução acoplada

APDC/ ICP-AES: Idem, com separação com pirrolidina ditiocarbamato de amônio (APDC).

F-AAS: Espectrometria de absorção atômica com chama convencional.

APDC/AAS: Idem, com separação com APDC.

GF-AAS: Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

HG-AAS: Espectrometria de absorção atômica com gerador de hidretos

CV-AAS: Espectrometria de absorção atômica com vapor frio

Observações:

(1) Limite de determinação (LD) já considerando diluição de 1:2, para atenuar concentração salina.

(2) LD considerando diluição 1:5, para acondicionar amostra em meio clorídrico.

(3) LD considerando separação e concentração (250:25 mL) com APDC, para eliminar efeito matriz e aumentar sensibilidade.

(4) LD considerando concentração de 250:50 da amostra.

Equipamentos:

- Espectrômetro de emissão atômica por plasma de indução acoplada, Jarrell-Ash, modelo AtomComp 975.

- Espectrômetro de absorção atômica, Varian, modelo FS-220.

4.3.3 Carbono Orgânico Total (TOC – 'Total Organic Carbon')

O carbono orgânico total foi analisado no aparelho TOC 5000 da Shimadzu acoplado a um SSM ('Solid Sample Module') 5000A através do método 5310B do Standard Methods. O método consiste em queimar o carbono total a 900°C transformando em CO₂ e o carbono inorgânico (bicarbonatos) reage com ácido fosfórico também sendo transformado em CO₂, o qual é quantificado em um detector de Infravermelho com limite de detecção de 0,3%. O teor de TOC é obtido subtraindo-se o carbono inorgânico do carbono total. Estas determinações foram integralmente feitas no LBGqA do DQ-UFSCar.

4.3.4 Compostos orgânicos

4.3.4.1 Extração

4.3.4.1.1 Sedimentos

As amostras de sedimento foram mantidas em freezer a -20°C no laboratório. Antes de cada análise foi realizado descongelamento e as extrações foram realizadas com a pesagem de cerca de 10g (precisão de ±0,0001g) de sedimento *in natura* seguida da adição de mistura 50 mL hexano/acetona 1:1 em um erlenmeyer que foi colocado em banho de ultra-som em dois períodos de 15 min. (Figura 8) e adição de sulfato de sódio para retirar a umidade da amostra (a concentração final é reportada em peso seco), sendo concentrado em um evaporador rotativo até aproximadamente 2 mL, aferindo em fluxo de nitrogênio em proveta graduada até o volume de 1mL, conforme o método 3550B (USEPA, 1996b). Após isso, foi feito *clean-up* em coluna de sílica gel com eluição por mistura de 50 mL diclorometano/hexano 2:3, também concentrando em evaporador rotativo e aferindo para 1 mL final em fluxo de N₂ de acordo com o método 3630C (USEPA, 1996c). O volume de injeção do extrato no GC/MS é de 1 µL.



FIGURA 8. Extração de compostos orgânicos em erlenmeyer colocados em ultrassom.

4.3.4.1.2 Águas

As amostras de água (sem filtração) foram extraídas através de extração líquido-líquido em funil analítico de 2L, onde foram colocados 1 L de água e adicionado 50mL de diclorometano com agitação por cerca de 2 minutos. Deixou-se o descansar por 5 minutos para extrair a fase orgânica, repetindo o processo adicionando novamente 50 mL de diclorometano, agitando e separando a fase orgânica. No final, os extratos são concentrados em rota-evaporador e aferidos para 1mL em fluxo de N₂ conforme método 3510C (USEPA, 1996).

4.3.4.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e alifáticos (*n*-alcanos)

As análises de compostos orgânicos xenobióticos no sedimento total (PAH, *n*-alcanos e PCB) foram integralmente realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (LBGqA) do DQ-UFSCar, em um GC/MS,

cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas, da marca Shimadzu modelo QP 2010. Essas análises foram realizadas através da técnica de monitoramento de íon seletivo (*'selective ion monitoring'* – SIM) para os PAH e PCB e de varredura do espectro de massas (SCAN) para os compostos alifáticos. As colunas cromatográficas utilizadas no CG-MS são de sílica fundida sendo uma Rtx-1, 100% dimetil polisiloxano para os alcanos e uma Rtx-5, 95% dimetil polisiloxano e 5% fenil para as PCB e pesticidas, ambas com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura.

O método para análise de PAH foi criado em modo SIM, monitorando os íons principais, com uma temperatura inicial de coluna de 45°C e final de 250°C em modo *splitless* por 1 minuto, seguido de *split* 1:15 e *solvent cut* de 3,5 minutos, com fluxo de helio, pressão de 66.4 kPa e fluxo na coluna de 1,2 mL/min pelo método EPA 8270C (USEPA, 1996d). Os íons analisados encontram-se na Tabela 3. Para ter um controle das concentrações de PAH nos extratos, foi adicionado um padrão interno (p-p' d-terfenil).

O método de análise de *n*-alcanos foi criado no modo *scan*. Com temperatura inicial de 50°C e final de 320°C com elevação de 15°C por minuto. Fluxo de helio em modo *splitless* por 1 minuto, seguido de *split* 1:15 e *solvent cut* de 2,5 minutos, pressão de 66.4 kPa e fluxo na coluna de 1,2 mL min⁻¹ (USEPA, 1996d).

Os limites de detecção e quantificação nas matrizes água e sedimento são apresentados nas Tabelas 4, e 5. Os LD e LQ para PAH foram calculados pelo *Método Visual* e para *n*-alcanos foram calculados pelo *Método Baseado em Parâmetros da Curva Analítica* (RIBANI et al., 2004). O método baseado no limite visual consta da adição da menor concentração conhecida da solução do padrão de interesse e que se possa distinguir entre o ruído e o sinal analítico detectável (visível).

TABELA 3. Íons utilizados no monitoramento dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH).

	Ion Target	Ion Primário	Ion Secundário	Tempo de Retenção
Naftaleno	128	127	102	5,06
Acenaftileno	152	151	153	7,12
Acenafteno	153	154	152	7,41
Fluoreno	166	165	82	8,32
Fenantreno	178	176	152	10,42
Antraceno	178	176	152	10,53
Fluoranteno	202	200	101	13,67
Pireno	202	200	101	14,30
Benzo[a]antraceno	228	226	114	17,90
Criseno	228	226	114	18,00
Benzo[b]fluoranteno	252	250	253	20,43
Benzo[a]pireno	252	250	253	21,04
Indeno[1,2,3-cd]pireno	276	138	277	23,03
Dibenzo[a,h]antraceno	278	276	279	23,08
Benzo[ghi]perileno	276	138	277	23,48

TABELA 4. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para PAH em água e sedimento.

<i>Composto</i>	<i>Água</i>		<i>Sedimento</i>	
	<i>LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)</i>	<i>LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)</i>	<i>LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)</i>	<i>LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)</i>
Naftaleno	0,001	0,003	0,1	0,3
Acenaftileno	0,001	0,003	0,1	0,3
Acenafteno	0,001	0,003	0,1	0,3
Fluoreno	0,001	0,003	0,1	0,3
Fenantreno	0,001	0,003	0,1	0,3
Antraceno	0,001	0,003	0,1	0,3
Fluoranteno	0,001	0,003	0,1	0,3
Pireno	0,001	0,003	0,1	0,3
Benzo[a]antraceno	0,001	0,003	0,1	0,3
Criseno	0,001	0,003	0,1	0,3
Benzo[b]fluoranteno	0,001	0,003	0,1	0,3
Benzo[a]pireno	0,001	0,003	0,1	0,3
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,001	0,003	0,1	0,3
Dibenzo[a,h]antraceno	0,001	0,003	0,1	0,3
Benzo[ghi]perileno	0,001	0,003	0,1	0,3

TABELA 5. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para *n*-alcanos em água ($\mu\text{g L}^{-1}$) e sedimento ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

<i>n</i> -alcanos	<i>Água</i>		<i>Sedimento</i>	
	<i>LD</i>	<i>LQ</i>	<i>LD</i>	<i>LQ</i>
<i>Decano (C10)</i>	0,008	0,024	0,8	2,4
<i>Pentadecano (C15)</i>	0,004	0,014	0,4	1,4
<i>Hexadecano (C16)</i>	0,004	0,013	0,4	1,3
<i>Heptadecano (C17)</i>	0,004	0,013	0,4	1,3
<i>Octadecano (C18)</i>	0,002	0,007	0,2	0,7
<i>Eicosano (C20)</i>	0,004	0,014	0,4	1,4
<i>Docosano (C22)</i>	0,009	0,029	0,9	2,9
<i>Tetracosano (C24)</i>	0,005	0,017	0,5	1,7
<i>Hexacosano (C26)</i>	0,004	0,013	0,4	1,3
<i>Octacosano (C28)</i>	0,003	0,008	0,3	0,8
<i>Triacontano (C30)</i>	0,006	0,019	0,6	1,9
<i>Dotriacontano (C32)</i>	0,006	0,018	0,6	1,8
<i>Tetratriacontano (C34)</i>	0,007	0,021	0,7	2,1
<i>Hexatriacontano (C36)</i>	0,006	0,018	0,6	1,8
<i>Octatriacontano (C38)</i>	0,007	0,022	0,7	2,2
<i>Tetracontano (C40)</i>	0,010	0,031	1	3,1

4.3.4.3 Bifenilas Policloradas (PCB).

Uma solução padrão da AccuStandard Inc. contendo 32 congêneres em concentrações individuais de 10 mg L⁻¹ foi usada no desenvolvimento do método. A curva de calibração foi montada através das diluições desta solução padrão, tendo seis pontos na curva: 1, 10, 50, 100, 500 e 1.000 ppb (µg L⁻¹ ou µg kg⁻¹ dependendo da matriz, ou seja, água ou sedimento). Os congêneres variaram de diclorobifenil até heptaclorobifenil sendo eles designados de acordo com a IUPAC (congenere 8, 28, 37, 44, 49, 52, 60, 66, 70, 74, 77, 82, 87, 99, 101, 105, 114, 118, 126, 128, 138, 153, 156, 158, 166, 169, 170, 179, 180, 183, 187 e 189).

As bifenilas policloradas foram analisados em modo SIM, monitorando os íons principais, com uma temperatura inicial de coluna de 100°C e temperatura final de 250°C em modo *splitless* por 2 minutos, seguido de *split* 1:30 e *solvent cut* de 6 minutos, com fluxo de hélio, pressão de 66.4 kPa e fluxo na coluna de 1,2 mL/min, adaptações feitas a partir dos métodos 8081B, 8082A e 8275A do USEPA (USEPA, 1998; 2000; 1996e, respectivamente). Os limites de detecção e quantificação em ambos os casos foram determinados pelo método visual (RIBANI et al., 2004) sendo respectivamente 1/10 e 3/10 do valor do primeiro ponto da curva de calibração. Como o primeiro ponto da curva é 1ppb, o LD passa a ser 0,1 ppb e o LQ 0,3 ppb, para todos os congêneres. A Tabela 6 apresenta os íons principais monitorados e os valores de recuperação para cada PCB estudado neste trabalho.

TABELA 6. Bifenilas Policloradas (PCB): lista dos 32 compostos analisados, com respectivos íons monitorados e recuperação ('spike') atingida no presente estudo. PCBs com * são os compostos recomendados pela USEPA para avaliações ambientais.

IUPAC	Nome	Ion Target	Principal	Secundário	Rec. (%)
8	2,4'-Diclorobifenil	222	152	75	88
28	2,4,4'-Triclorobifenil	256	186	150	92
37	3,4,4'-Triclorobifenil	292	220	255	93
44*	2,2',3,5'-Tetraclorobifenil	292	220	255	92
49	2,2',4,5'-Tetraclorobifenil	292	220	110	92
52*	2,2',5,5'-Tetraclorobifenil	256	186	150	91
60	2,3,4,4'-Tetraclorobifenil	292	220	150	93
66*	2,3',4,4'-Tetraclorobifenil	292	220	110	91
70	2,3',4',5'-Tetraclorobifenil	292	220	110	90
74	2,4,4',5'-Tetraclorobifenil	292	220	110	91
77	3,3',4,4'-Tetraclorobifenil	326	254	127	90
82	2,2',3,3',4'-Pentaclorobifenil	326	254	127	90
87*	2,2',3,4,5'-Pentaclorobifenil	326	254	127	91
99	2,2',4,4',5'-Pentaclorobifenil	292	220	110	90
101*	2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenil	326	254	291	89
105	2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenil	326	254	127	89
114	2,3,4,4',5'-Pentaclorobifenil	326	254	128	88
118	2,3',4,4',5'-Pentaclorobifenil	360	290	145	92
126	3,3',4,4',5'-Pentaclorobifenil	326	254	127	88
128	2,2',3,3',4,4'-Hexaclorobifenil	394	324	162	103
138*	2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobifenil	360	290	145	93
153*	2,2',4,4',5,5'-Hexaclorobifenil	360	290	145	92,5
156	2,3,3',4,4',5'-Hexaclorobifenil	326	254	127	87
158	2,3,3',4,4',6'-Hexaclorobifenil	360	290	145	91
166	2,3,4,4',5,6'-Hexaclorobifenil	394	324	359	104
169	3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenil	394	324	162	104
170*	2,2',3,3',4,4',5'-Heptaclorobifenil	360	290	325	93
179	2,2',3,3',5,6,6'-Heptaclorobifenil	360	290	145	92
180*	2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenil	394	324	162	102
183*	2,2',3,4,4',5',6'-Heptaclorobifenil	360	290	145	91
187*	2,2',3,4',5,5',6'-Heptaclorobifenil	394	324	359	103
189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenil	394	324	162	104

4.3.5 Qualidade Analítica

Toda a vidraria foi lavada com Extran (Merck), enxaguada com água destilada e deionizada e rinsada com acetona e metanol PA (Merck) e secas em estufa a 105°C. Todos os reagentes usados nas extrações são de grau HPLC da Baker, Merck ou Mallinckrodt.

Para cada lote de extrações foi feito um branco analítico e 30% das amostras foram analisadas em duplicata.

Foram realizados testes de recuperação de duas formas: através de adição-recuperação da solução padrão usada no desenvolvimento dos respectivos métodos e pela extração de material certificado NIST 1944 (National Institute of Standards & Technology, New York/New Jersey Sediment). As recuperações para os testes de adição-recuperação estiveram entre 88 e 104% para PCBs e entre 92 e 128% para PAH. Já a recuperação do sedimento certificado ficou entre 71% a 94% para PCBs e 75% a 99% para PAH (Tabela 7).

A recuperação de metais em sedimentos variou de 93% a 111%, esta com sedimentos de água doce do Buffalo River ('National Institute of Standards & Technology' – NIST 8704) (Tabela 8).

Testes de recuperação de AVS mostraram valores de 91%, 98% e 101%. A recuperação de carbono orgânico total (TOC) foi sempre em torno de 94% a 99%.

Os coeficientes de variação (CV) foram calculados a partir dos resultados das réplicas. O coeficiente de variação é uma medida que tem o objetivo de comparar a dispersão entre vários dados ou grupos de dados. O CV (também conhecido como desvio padrão relativo) é muitas vezes usado em estudos ambientais, pois a variabilidade é geralmente proporcional à média.

TABELA 7a. Recuperações para PCB em sedimento certificado NIST 1944 (National Institute of Standards & Technology, New York/New Jersey Sediment). Concentrações em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

PCBs	Certificado	Leitura 1	%	Leitura 2	%
8	22,3	16,4	73	16,5	74
28	80,8	74,4	92	< LQ	0
37	-	18,5	-	19,5	-
44*	60,2	54,7	91	55,7	92
49	53,0	46,3	87	46,5	88
52*	79,4	< LQ	0	< LQ	0
60	-	< LQ	-	17,9	-
66*	71,9	< LQ	0	59,4	83
70	-	34,9	-	36,0	-
74	-	31,4	-	29,8	-
77	-	37,8	-	37,6	-
82	-	28,7	-	28,8	-
87*	29,9	27,9	93	27,8	93
99	37,5	33,2	89	34,7	93
101*	73,4	63,7	87	64,1	87
105	24,5	22,3	91	23,0	94
114	-	13,1	-	13,2	-
118	58,0	49,9	86	49,5	85
126	-	16,4	-	16,5	-
128	8,5	7,7	91	7,6	90
138*	62,1	57,8	93	56,9	92
153*	74,0	65,1	88	66,0	89
156	6,5	5,1	79	5,4	83
158	-	< LQ	-	< LQ	-
166	-	15,8	-	15,7	-
169	-	13,5	-	13,6	-
170*	22,6	15,9	71	17,1	76
179	-	17,5	-	17,2	-
180*	44,3	36,5	82	35,3	80
183*	12,2	9,2	76	9,7	79
187*	25,1	19,9	79	19,7	79
189	-	11,2	-	< LQ	-

* PCB prioritários de acordo com a USEPA.

TABELA 7b. Recuperações para PAH em sedimento certificado NIST 1944 (National Institute of Standards & Technology, New York/New Jersey Sediment). Concentrações em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

PAH	Certificado	Leitura 1	%	Leitura 2	%
Naftaleno	1650	1518	92	1353	82
Acenaftileno	-	1263	-	1299	-
Acenafteno	-	1119	-	1127	-
Fluoreno	-	1149	-	1169	-
Fenantreno	5270	5243	99	5199	98
Antraceno	1770	1321	75	1354	76
Fluoranteno	8920	8129	91	8063	90
Pireno	9700	9287	96	9450	97
Benzo[a]antraceno	4720	4215	89	4256	90
Criseno	4860	4179	86	4133	85
Benzo[b]fluoranteno	1040	1005	97	1024	98
Benzo[a]pireno	4300	3786	88	4023	94
Indeno[1,2,3-cd]pireno	2780	2267	81	2399	86
Dibenzo[a,h]antraceno	424	370	87	400	94
Benzo[ghi]perileno	2840	2610	91	2504	88

TABELA 8. Recuperação de metais em sedimento certificado NIST 8704 ('National Institute of Standards & Technology' – Buffalo River).

Metais	Valor Certificado (mg.kg^{-1})	Valor medido (mg.kg^{-1})	Recuperação (%)
Cd	$2,94 \pm 0,29$	$3,01 \pm 0,10$	108
Cr	$121,9 \pm 3,8$	117 ± 3	96
Co	$13,57 \pm 0,43$	$14,56 \pm 1,2$	107
Pb	150 ± 17	167 ± 3	111
Mn	544 ± 21	546 ± 5	100
Ni	$42,9 \pm 3,7$	$40,0 \pm 2$	93
Zn	408 ± 15	416 ± 4	102

4.3.6 Testes de Toxicidade

Os testes de toxicidade foram realizados no laboratório do Núcleo de Estudos sobre Poluição e Ecotoxicologia Aquática (NEPEA) da UNESP Campus Experimental do Litoral Paulista, SP sob coordenação do Prof. Dr. Denis Abessa (co-orientador da tese de doutorado em questão no PPG-Q do DQ-UFSCar). Foram realizados testes de toxicidade de sedimento total e de fases líquidas (elutriato e água intersticial), numa tentativa de cobrir as possíveis rotas de exposição da biota aos contaminantes.

Testes com sedimento integral têm sido utilizados em todo o mundo como parte integrante de estudos sobre qualidade de sedimentos (ABESSA, 2002). No Brasil, o teste com anfípodo *Tiburonella viscana* vem sendo utilizado com frequência, em especial em estudos sobre toxicidade de sedimentos da região de Santos (ABESSA & SOUSA, 2001; ABESSA *et al.*, 1998; 2001) (Figura 9).



FIGURA 9. Anfípodo *T. viscana* adulto.

Exemplares de *T. viscana* foram coletados no nível superior do infralitoral da Praia do Engenho D'Água, em Ilha Bela-SP com auxílio de uma draga especial para coleta de anfípodos, sendo imediatamente transportados para o laboratório. Após triagem e identificação, os animais foram aclimatados por 3 dias em tanques contendo água do mar filtrada e uma camada de 1 cm de sedimento controle, a 25 ± 2 °C, com iluminação e aeração constantes.

O método utilizado na execução dos testes de toxicidade de sedimentos é o descrito por MELO e ABESSA (2002). Os testes foram conduzidos em frascos de polietileno de alta densidade com volume de 1 L de capacidade. Cerca de 12 horas antes do início de cada experimento, as amostras de sedimento foram homogeneizadas manualmente e as réplicas preparadas (4 por amostra). Em cada uma foi introduzida uma camada de 2 cm (cerca de 175 mL) de sedimento e 750 mL de água do mar filtrada. No dia seguinte, foram iniciados os testes, pela adição de 10 indivíduos em cada réplica. Durante os experimentos os animais não foram alimentados e permaneceram sob aeração e iluminação constantes, e temperatura de 25 ± 2 °C. Diariamente observou-se o número de organismos mortos e o de vivos desenterrados em cada frasco. Após 10 dias, os experimentos foram encerrados, e o sedimento de cada réplica peneirado em malha 0,5 mm. O número de animais mortos e vivos foi então contado, possibilitando a estimativa de taxas sobrevivência e mortalidade.

Para avaliação toxicológica da água intersticial e dos elutriatos foi utilizado o ensaio com embriões de ouriço do mar *Lytechinus variegatus* (CETESB, 1992). Primeiramente, 20 indivíduos adultos de *L. variegatus* foram coletados em costões rochosos, através de mergulho livre. Os ouriços foram transportados para o laboratório, onde foi induzida a liberação dos gametas. Nas campanhas realizadas em 2005, os testes com ouriços foram realizados no laboratório da Base Norte do Instituto Oceanográfico da USP, localizado no Saco da Ribeira, enquanto os testes conduzidos em 2006 foram montados na UNESP, em São Vicente.

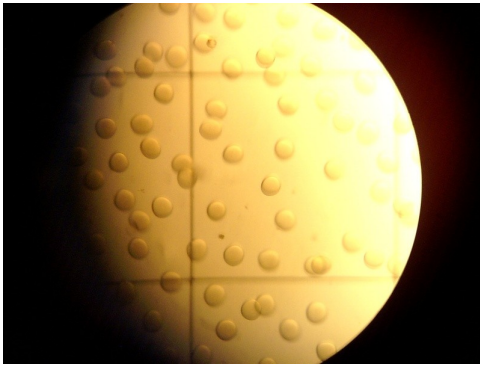
Antes do início do teste de toxicidade foi feita a verificação das variáveis físico-químicas de cada amostra (salinidade, pH, oxigênio dissolvido, temperatura). O teor aproximado de amônia não-ionizada em cada amostra deve ser estimado utilizando os cálculos propostos por WHITFIELD (1974).

A indução da liberação dos gametas foi feita por meio da injeção solução 0,5 M de cloreto de potássio na cavidade celomática de cada animal. Os óvulos de pelo menos três fêmeas foram coletados em béqueres com água do mar filtrada. Após a observação da sua qualidade, foram agrupados em um mesmo béquer, e sua densidade (nº óvulos/mL) estimada, visando calcular o volume de solução de ovos adicionada em cada réplica (cerca de 350 ovos/réplica). O líquido espermático de pelo menos 3 machos foi coletado com o auxílio de um conta-gotas e agrupado em um béquer, mantido no gelo. O esperma foi diluído e ativado, e então feita a fecundação, pela adição de solução espermática à solução de óvulos, devendo ser alcançada a taxa mínima de 80% de óvulos fecundados. Os testes de toxicidade foram conduzidos em tubos de ensaio contendo 10 mL de amostra e cerca de 350 ovos. Utilizaram-se 4 réplicas para cada concentração, sendo preparadas diluições de 100, 50 e 25%, seguindo procedimento padrão utilizado internacionalmente (CARR et al., 2001). Já para os elutriatos, nas primeiras campanhas foi utilizada somente a amostra total (100%), enquanto nas campanhas de 2006 foram utilizadas as mesmas diluições usadas no teste com água intersticial.

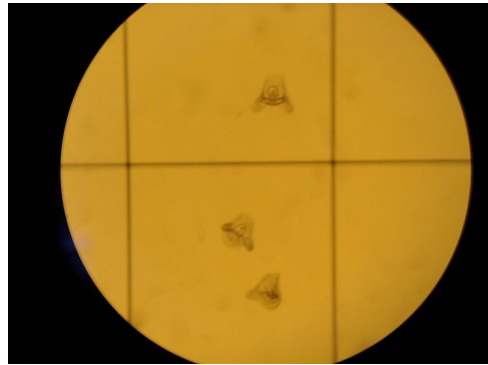
Os experimentos foram mantidos em sala climatizada com câmara de germinação, com temperatura controlada de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, por aproximadamente 24 horas, sendo este o tempo necessário para que os embriões de *L. variegatus* se desenvolvam até o estágio de larva pluteus. Ao final do teste, avaliaram-se os embriões normais e também aqueles que apresentaram alguma anomalia morfológica ou retardamento no seu desenvolvimento. A Figura 10 mostra uma seqüência de imagens do teste com o ouriço.



a)



b)



c)

FIGURA 10. a) Organismos adultos do ouriço *L. variegatus* utilizados para indução de gametas. b) Óvulo do ouriço fecundado. c) Embrião desenvolvido – larva pluteus.

4.3.7 Análise Estatística

A avaliação da qualidade de dados (do inglês: DQA – 'Data Quality Assessment') segundo a USEPA (USEPA, 2006) representa a avaliação científica e estatística de dados ambientais para: 1) verificar se a avaliação atingiu os objetivos de planejamento amostral e analítico do projeto; 2) avaliar a qualidade dos dados e 3) verificar comportamentos e tendências dos dados ambientais.

Para se determinar como trabalhar um conjunto de dados ambientais, a primeira consideração a ser feita deve ser a de se analisar a característica dos dados propriamente ditos (HELSEL & HIRSCH, 2002). Pouco se consegue empregando procedimentos que assumem que os dados possuem características que na realidade não apresentam. Assumir resultados falsos fornece interpretações errôneas ou inconclusivas. Muitas vezes, o que se quer ou o que se precisa é estudar variações complexas que requerem a redução deste formato complexo para que o problema seja simplificado. Para isso, o uso de métodos multivariados serve para melhor visualizar alterações na forma dos dados e avaliar hipóteses estatisticamente.

A análise de cluster (do inglês HCA – '*Hierarchical Cluster Analysis*') é uma forma de encontrar agrupamentos de amostras baseado em medidas de distâncias apropriadas. Tais grupos podem ser interpretados em termos de biogeografia, ambiente, evolução, etc. A análise de cluster produz o “dendrograma” onde amostras similares são agrupadas (VAN SICKLE, 1997). O dendrograma compara as similaridades médias entre objetos de uma mesma classe com as similaridades médias entre objetos de classes diferentes. Eles são designados para complementar outras técnicas como escalonamento multidimensional ou análise por componentes principais e testes de permutação de estruturas de classes. Os dendrogramas oferecem uma imagem concisa da força da classificação assim como do tamanho ou isolamento de classes individuais. Embora de grande aplicabilidade, os dendrogramas foram

motivados pela necessidade de formas facilitadas de avaliar a classificação de sítios que são designados para servir como bases geográficas para pesquisadores e gestores ambientais. Mesmo tendo sido criado com esse intuito, a avaliação baseada em características de similaridade são aplicáveis em qualquer contexto de agrupamentos. Eles apresentam-se particularmente úteis para avaliar um ecossistema e/ou classificar um ambiente que poderá ser usado por gestores e pesquisadores ambientais. Além disso, pesquisadores e gestores muitas vezes pretendem usar um determinado atributo de um sítio para classificar um outro diferente grupo de atributos e identificar a força que este segundo grupo de atributos pode proporcionar. Concluindo, as medidas de similaridades são muitas vezes preferidas para certos tipos de dados ecológicos por assumir muito bem aspectos distribucionais que outras técnicas não conseguem.

A análise por componentes principais é um método que produz variáveis hipotéticas (componentes) as quais se encarregam de agrupar o máximo possível das variações dos dados. Os componentes são combinações lineares das variáveis originais. Este é um método de redução de dados que em casos bem aplicados torna possível apresentar, em apenas duas dimensões, os aspectos mais importantes de um conjunto de dados multivariados em um sistema de coordenadas com eixos que correspondem os dois componentes mais importantes (principais). Adicionalmente, esses componentes principais podem ser interpretados como um reflexo de variáveis ambientais reais.

Estas análises foram desenvolvidas com o uso do programa PAST – ‘PAlaeontological STatistics’, versão 1.34 o qual mostrou-se um bom programa para análises estatísticas uni e multivariadas, simples de utilizar, além de ser de distribuição livre.

4.3.8 Experimentos de Microcosmos: Descrição

A primeira fase deste experimento contou com a coleta de sedimento e água no canal do Porto de Santos, próximo ao Terminal da Alemoa. Uma quantidade grande de sedimento (aproximadamente 8 kg) foi coletada com o uso de um pegador tipo VanVeen. Como os experimentos foram montados com água do local, 10 L de água de fundo foram coletados com uma garrafa VanDorn. Tanto a amostra de sedimentos como a de água foram submetidas às análises descritas anteriormente.

Foram montados dois grupos de microcosmos (Figura 11). No primeiro grupo, contendo 10 frascos, foi inserida em cada um uma membrana semipermeável (SPMD) (ver abaixo), enquanto que no segundo grupo, contendo um total de 8 frascos, sem a membrana. O primeiro grupo de microcosmos contou também com um frasco considerado controle e outro onde se fez fortificação (*spiking*) de PAH e PCB (ver abaixo). Os experimentos foram feitos em duplicata, sendo os dois primeiros com duração de 2 horas visando a simulação do processo que ocorre dentro da cisterna da draga. Os demais com duração de 10, 20 e 30 dias (240, 480 e 720 horas respectivamente) tiveram a intenção de simular o que ocorre no local de disposição. Cada frasco de vidro de 600 mL com tampa continha cerca de 100 mL de sedimento coletado em frente ao Terminal da Alemoa e 400 mL de água coletada no mesmo local do sedimento, que foram mantidos com aeração, de acordo com o que já foi descrito anteriormente por SILVÉRIO et al. (2005). Todos os frascos sofreram agitação magnética por 2 horas para simular o que ocorre durante a dragagem e no transporte até o sítio de disposição. Os frascos que continham a membrana SPMD para estudos específicos da biodisponibilidade de compostos orgânicos (veja adiante) foram recobertos com papel alumínio para se tentar evitar a fotodegradação segundo descrito por Almeida (2003).



FIGURA 11. Montagem do experimento de microcosmos onde encontram-se os frascos com as membranas à esquerda e os frascos onde foram avaliados biodisponibilidade de metais à direita.

Os experimentos com microcosmos sem a membrana de SPMD, destinados a avaliar a biodisponibilidade de metais foram montados em oito frascos com o intuito de medir os efeitos da oxidação dos sedimentos em tempos de 2 hs (0,08 dias), 240 hs (10 dias), 480 hs (20 dias) e 720 hs (30 dias); neles, determinaram-se pH e E_H da água e E_H do sedimento, assim como foram realizadas as extrações para análise de metais nos sedimentos e na água sobrenadante de acordo com os métodos descritos anteriormente.

Os microcosmos para a avaliação da biodisponibilidade de contaminantes orgânicos dos sedimentos foram realizados, como acima mencionado, através do uso de membranas semipermeáveis (Figura 12). Estas membranas consistem de um tubo de polietileno de baixa densidade com porosidade de 10 A, que permite a passagem de compostos químicos não polares (PAH, PCB e pesticidas organoclorados) que são adsorvidos e concentrados por uma substância lipofílica de alta massa molecular chamada trioleína (1,2,3Tris(cis-9-octadecenoyl)glicerol com 99% de pureza) que se encontra no interior da membrana (HUCKINS et al., 2004). O encapsulamento de compostos químicos em amostradores passivos tem sido descritos como uma difusão

simples ou particionamento entre dois compartimentos de uma fase receptora e um ambiente externo separados por uma membrana que limita a difusão (CHIMUKA & CUKROWSKA, 2006) e depende diretamente do coeficiente de partição destes compostos entre o meio ambiente e a fase receptora (K_p) que no caso da membrana é a água (K_{ow}). Dez destas membranas foram compradas do laboratório ‘Environmental Sampling Technologies’ (EST Lab, Inc. - <http://www.est-lab.com>).

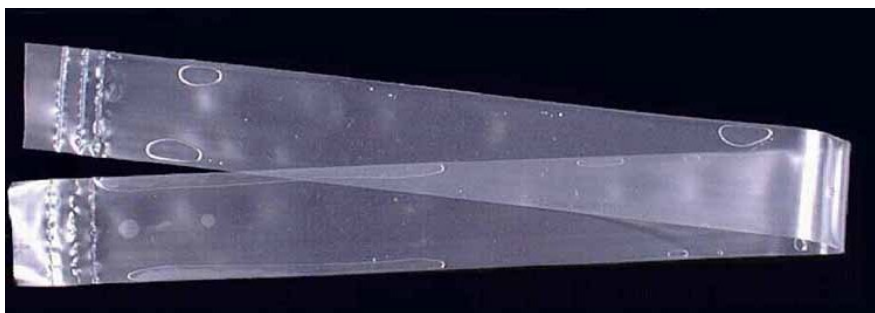


FIGURA 12. Membrana semi-permeável (SPMD).

Estas membranas foram fixadas dentro dos frascos de vidro com o uso de arame para que as mesmas ficassem na coluna d'água, logo abaixo da superfície, ou seja, sem contato com o sedimento, para que fosse possível absorver os compostos orgânicos que podem se desprender do sedimento e ir para a coluna d'água (Figura 13). Os frascos foram agitados em agitador magnético por duas horas para simular o que ocorre dentro da cisterna da draga no trajeto do sítio de dragagem até o sítio de disposição. Para simular condições ambientes no sítio de disposição, os frascos foram agitados manualmente por cerca de 5 minutos diariamente.

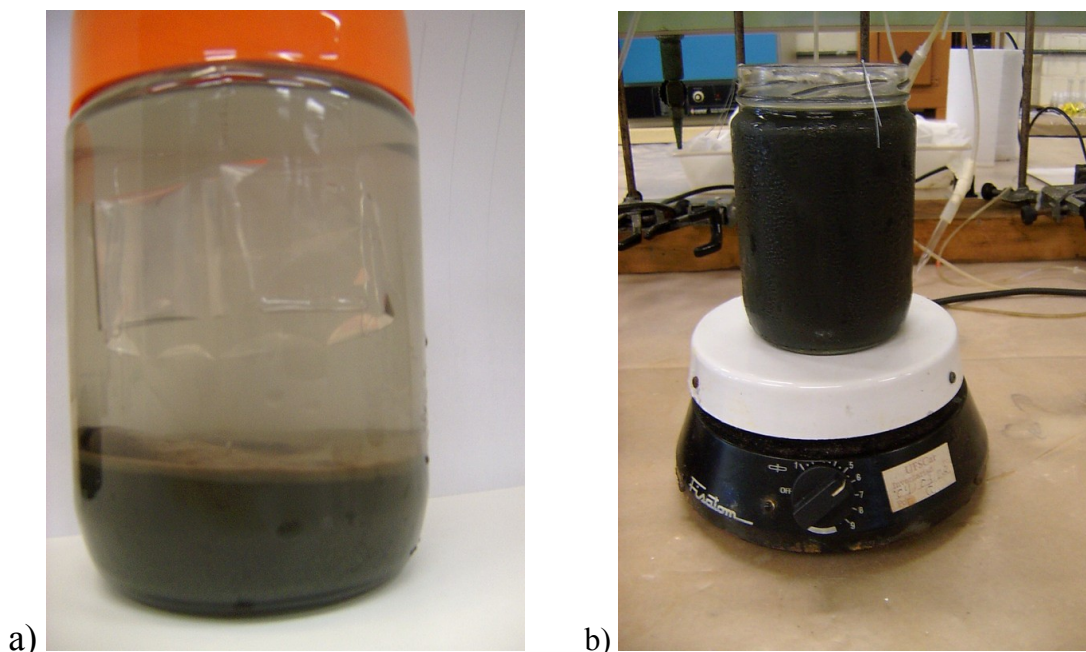


FIGURA 13. a) Frasco mostrando a fixação da membrana SPMD. b) Frasco com a membrana sendo agitado por duas horas em agitador magnético.

No término de cada experimento, as membranas foram congeladas em freezer, a -20°C para posterior extração e leitura do extrato em GC-MS. O procedimento normal de extração descrito pelo fabricante é a diálise das membranas por 48 horas, porém, o processo utilizado neste trabalho seguiu o indicado por SETKOVA et al. (2005) com sonicação e o uso de hexano como solvente. De acordo com estes autores, o tempo de extração cai de 48 horas para 1 hora e a recuperação é praticamente a mesma.

Para avaliar a capacidade de remoção de compostos orgânicos pela membrana de SPMD nos experimentos com microcosmos que continha tal membrana foram feitos testes de recuperação através da técnica de adição-recuperação (*'spike'*) de padrão de PAH em concentração de 1ppm e de padrão de PCB em concentração de 0,5ppm em um frasco de vidro igual ao que foi utilizado para os experimentos, no qual foi feita esta adição de padrão em água destilada. Em outro frasco foi realizado um branco analítico com água do local para verificar quanto destes compostos já estariam presentes na água utilizada

nos experimentos. A recuperação para PCB foi boa e homogênea, variando entre 71% e 84%. Já a recuperação com os PAH não foi tão homogênea como já havia sido observado por HUCKINS et al. (2001). Alguns compostos absorveram mais que outros e as porcentagens de recuperação podem ser vistos na Tabela 9, juntamente com os valores de recuperação encontrados por HUCKINS et al. (2001), com os pesos molares, solubilidade e log K_{ow} para cada composto.

TABELA 9. Características e recuperação de PAH nas membranas SPMD.

	Peso Molecular	Solubilidade na água (g/m ³)	log K _{ow}	Rec (%) Huckins et al.	Rec (%)
Naftaleno	128.2	30.2	3.4	0	18
Acenaftileno	152.2	3.9	4.1	24	35
Acenafteno	154.2	3.9	4.2	31	44
Fluoreno	166.2	1.9	4.4	55	49
Fenantreno	178.2	1.2	4.5	80	80
Antraceno	178.2	0.076	4.5	89	63
Fluoranteno	202.3	0.260	5.2	105	103
Pireno	202.3	0.135	5.3	108	94
Benzo[a]antraceno	228.3	0.011	5.9	113	83
Criseno	228.3	0.0019	5.6	103	85
Benzo[b]fluoranteno	252.3	0.0140	5.8	122	78
Benzo[k]fluoranteno	252.3	0.0080	6.2	93	-
Benzo[a]pireno	252.3	0.0038	6.4	104	47
Dibenzo[a,h]antraceno	278.4	0.0005	6.8	120	41
Indeno[1,2,3-cd]pireno	267.0	0.0005	6.5	120	37
Benzo[g,h,i]perileno	276.3	0.0003	6.9	103	37

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Parâmetros físico-químicos e composição química das águas do canal do Porto de Santos

A partir da análise dos dados levantados pela sonda multi-paramétrica *Quanta* (Tabela 10), pôde-se observar que a água do canal apresenta características tipicamente estuarinas, com salinidade variando de 15,4 na superfície a cerca de 31 no fundo, mostrando a existência de um gradiente (cunha salinha) no terminal da Alemoa. Já o ponto TECON apresentou característica marinha, com salinidade média de 32, sem gradiente vertical. Os demais parâmetros também se mostraram condizentes com ambiente estuarino, principalmente apresentando turbidez elevada. Essas condições, no entanto, podem ser modificadas de acordo com as condições de maré mudando a estratificação da coluna d'água no canal do porto. No caso da coleta de água no momento em que a draga estava retirando o sedimento do fundo do canal, pôde-se observar que a pluma de dispersão dos sedimentos atrás da draga acarretava um aumento na concentração do material particulado, partindo de cerca de 150 mg L⁻¹, em situação normal, para 356,5 mg L⁻¹ a aproximadamente 50 m da draga e 1.303 mg L⁻¹ a 15 m de distância da draga. Ou seja, embora o comandante da draga tenha informado que não é feito o chamado “*overflow*”, este material particulado em excesso é proveniente da água que é bombeada para fora da draga, prática esta, aliás, extremamente comum mundo afora e que já foi presenciada visualmente durante as campanhas de coleta em 2006 (Figura 7).

Já na região do sítio de despejo, pôde-se observar que a salinidade esteve sempre na média de 36, com baixa turbidez, e concentração de oxigênio elevada na superfície, decaindo para o fundo. Notou-se, também, que após a abertura das comportas da cisterna da draga Hang Jun, houve uma diminuição no potencial redox da água, o que pode ser explicado pelo aumento do material

em suspensão, que passou de cerca de 20 mg L⁻¹ para 60 mg L⁻¹ e consequente aumento na carga iônica devido ao particulado fino.

Nas campanhas onde foram coletadas as amostras do sítio de referência e da área de influência da pluma de dispersão não foram coletados os dados físico-químicos da água, pois a sonda multieletrodo *Quanta* não estava disponível para que os pesquisadores da UNESP de São Vicente-SP pudessem usá-la.

Na área do terminal da Alemoa, na água amostrada para o experimento de microcosmos, os valores físico-químicos da água estiveram muito próximos dos valores encontrados nas amostragens anteriores. Esta amostra foi a única na qual foi analisado carbono orgânico total ficando o mesmo em 23,3±0,44 mg L⁻¹. Este teor de carbono orgânico está (bastante) acima do que prevê a Resolução CONAMA No. 357/05 para águas classe 3, destinadas a navegação, que é de 10 mg L⁻¹.

Ainda com respeito a violações da supra-referida Resolução CONAMA No. 357/05 sobre águas, a concentração mínima de O₂ dissolvido para águas salobras classe 3 é de 3 mg L⁻¹, sendo que na região do Terminal da Alemoa, tanto na coleta de abril de 2005 quanto na coleta de janeiro de 2007, observou-se que os teores de O₂ dissolvido em águas superficiais estiveram pouco acima deste valor e que nas águas mais profundas os teores estiveram abaixo do limite relacionado por esta CONAMA.

Os compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e os alifáticos (*n*-alcanos), são de presença constante na região em estudo como mostram estudos pretéritos (LAMPARELLI et al., 2001; BICEGO et al., 2006). Inicialmente, estava previsto no projeto a análise apenas destes compostos presentes nos sedimentos, porém, para comprovar que estes compostos estão, geralmente, em baixas concentrações nas águas, foram analisadas duas amostras de água, sendo uma coletada na Alemoa e outra no sítio de despejo em mar. Como podem ser observados na Tabela 11, estes

compostos estão em baixas concentrações nas águas destes dois locais (concentrações variando de $0,008 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,036 \mu\text{g L}^{-1}$ de PAH individuais), no entanto, estão presentes.

Ao serem analisados metais e semimetais na água, observou-se que as concentrações dos mesmos sempre foram muito baixas, sendo para a maioria, abaixo dos limites de detecção para os métodos usados (Tabela 12). Isso provavelmente se deve ao fato de que a CETESB conseguiu reduzir as emissões de poluentes pelas empresas da região de Cubatão a partir da década de 90, embora muito trabalho ainda há de ser feito neste sentido. O único elemento que mostrou alguma concentração na água foi o semimetal As, embora esteja abaixo do recomendado pela Resolução CONAMA N° 357/05, porém, as águas intersticiais dos sedimentos da Alemoa e TECON e do sítio de disposição estiveram acima dos limites desta resolução.

Ainda com relação à Resolução CONAMA N° 357/05, é importante deixar claro que essas inferências são feitas para a classe 3, ou seja, águas destinadas à navegação e à harmonia paisagística. Nesta classe, no entanto, não existem critérios de contaminação por metais nem compostos orgânicos. Algumas destas espécies químicas estão previstas nas classes 1 e 2 de águas salobras, porém, estas águas estão destinadas à proteção de espécies aquáticas, à pesca e à recreação. Vale lembrar que na região existem áreas de manguezais e que a ausência destas regulamentações podem trazer implicações mais complexas quanto à manutenção de processos ecológicos, além de existirem áreas de pesca e coleta de bivalves e crustáceos e que as prefeituras da baixada possuem projetos de aquacultura no estuário. As exigências para águas de canais portuários são mais brandas neste caso. Um exemplo é que a exigência de concentrações de PAH individuais na classe 1 é de $0,018 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que nas classes 2 e 3 de águas salobras esses compostos não são especificados.

TABELA 10. Dados físico-químicos da água coletados nas estações no sítio de dragagem dentro do canal do Porto de Santos (Alemoa e TECON) e no sítio de despejo (SD 1 a 5).

Local	Data	Hora	Latitude	Longitude	Prof Max (m)	Secchi (m)	T °C - ar	Prof Medição	T °C-agua	pH	O ₂ Sat. (%)	O ₂ (mg/L)	ORP (mV)	Cond (mS/cm)	TDS-S %
Alemoa 1 (obs: tempo chuvoso, maré enchente)	5/4/2005	11:10	23°55'04,2"S	46°21'42,7"W	14,5	0,6	24	Sup	25,7	7,8	60,3	4,1	272	24	15,4
								7 m	27,2	8,3	46	3,1	267	43,8	28,1
								14 m	26,8	8,0	2,5	0,2	-13	41,4	26,5
Alemoa 2 (obs: tempo chuvoso, maré enchente)	5/4/2005	12:30	23°54'44,7"S	46°22'17,2"W	13,3	0,7	25	Sup	26,4	8,4	69,5	4,8	222	27,6	17,7
								8 m	27,3	8,4	40,2	2,8	223	47,2	30,3
								13 m	26,9	8,4	21,3	1,4	221	48,7	31,2
TECON 1 (obs: Vento muito forte de SW com forte deriva)	5/4/2005	16:35	23°58'01,5"S	46°17'37,3"W	-	-	-	Sup	27,7	8,8	90	6,1	203	45,9	29,4
								6 m	27,6	8,7	70,5	4,6	203	49,3	31,6
TECON 2 (obs: Vento muito forte de SW com forte deriva)	5/4/2005	13:40	23°57'36,4"S	46°17'55,5"W	-	1,3(?)	-	Sup	28,2	8,0	106	7,3	306	51,1	32,8
								6 m	27,8	8,0	89,5	6,1	305	51,5	33,0
SD 1 (obs: amostrado pouco antes do despejo da draga Hang Jun)	29/6/2005	13:00	24°04'50,0"S	46°18'30,0"W	20,7	2,9	-	Sup	23,6	(*)	110,8	7,5	241	56	35,8
								5 m	23,5	(*)	92,8	6,4	245	56,6	36,2
								10 m	23,4	(*)	84,7	5,7	248	57,4	36,7
								15 m	23,2	(*)	84,5	5,8	251	57,6	36,9
								20 m	23,2	(*)	59,4	3,7	184	57,5	36,8
SD 2 (obs: amostrado pouco depois do despejo da draga Hang Jun)	29/6/2005	14:20	24°05'50,0"S	46°18'30,0"W	22,7	3,6	-	Sup	23,6	(*)	106	7,3	194	56,1	35,9
								5 m	23,4	(*)	97	6,7	195	56,4	36,1
								10 m	23,4	(*)	84,1	5,8	187	57,4	36,7
								15 m	23,1	(*)	86,3	5,8	197	57,6	36,9
								22 m	23,1	(*)	85,6	5,7	198	57,7	36,9

TABELA 10. Continuação. Dados físico-químicos da água coletados nas estações no sítio de dragagem dentro do canal do Porto de Santos (Alemoa e TECON) e no sítio de despejo (SD 1 a 5).

Local	Data	Hora	Latitude	Longitude	Prof Max (m)	Secchi (m)	T °C - ar	Prof Medição	T °C- agua	pH	O2 Sat. (%)	O2 (mg/L)	ORP (mV)	Cond (mS/cm)	TDS- S %
SD 3 (obs: amostrado pouco depois do despejo da draga Hang Jun)	29/6/2005	15:35	24°03'50,0"S	46°18'30,0"W	18,7	2,8	-	Sup	23,4	(*)	112,5	7,6	182	55,9	35,8
								5 m	23,5	(*)	90,4	6,0	183	56,6	36
								10 m	23,4	(*)	81,1	5,6	183	57,4	36,7
								15 m	23,2	(*)	81,3	5,6	183	57,6	36,9
								18,5 m	23,1	(*)	81,9	5,6	184	56,9	36,2
SD 4 (obs: amostrado pouco antes do despejo da draga Hang Jun)	29/6/2005	12:15	24°04'50,0"S	46°19'30,0"W	20,6	2,9	-	Sup	23,1	(*)	111,3	7,5	286	56,1	35,9
								5 m	23,4	(*)	90,8	6,4	288	56,8	36,3
								10 m	23,4	(*)	81,3	5,6	295	57,6	36,9
								15 m	23,3	(*)	84,5	5,7	299	57,8	37
								20,5 m	23,3	(*)	84,5	5,7	299	57,8	37
SD 5 (obs: amostrado pouco depois do despejo da draga Hang Jun)	29/6/2005	15:00	24°04'50,0"S	46°17'30,0"W	21,6	2,9	-	Sup	23,7	(*)	108,1	7,4	186	56	35,8
								5 m	23,5	(*)	93,4	6,3	188	56,5	36,2
								10 m	23,4	(*)	81,7	5,6	189	57,4	36,7
								15 m	23,1	(*)	84,1	5,7	189	57,6	36,7
								21,5 m	23,1	(*)	84	5,7	189	57,7	36,9
Alemoa	30/1/2007	11:15	23°55'00,0"	46°21'56,0"	11,6	0,6	24,5	Sup	26,8	7,23	89,6	4,1	431	22,5	14,4
								5 m	26,7	7,51	48,7	3,7	412	46,2	29,7
								11,6	26,7	7,64	44,4	3,1	382	49,2	31,4

(*) Houve uma avaria no sensor de pH do multieletrodo *Quanta* nesta campanha de amostragem, fazendo com que os valores de pH estivessem acima do esperado para água do mar (que deveria ser em torno de 8,3).

TABELA 11. Concentração de PAH e *n*-alcanos nas águas do canal no Terminal da Alemoa e em mar no Sítio de Disposição. Concentrações em $\mu\text{g L}^{-1}$.

PAHs \ Locais	Alemoa 1 - água	SD 1 - água
Naftaleno	0,027	0,015
Acenaftileno	0,028	0,014
Acenafteno	0,036	ND
Fluoreno	0,020	ND
Fenantreno	0,030	0,019
Antraceno	0,021	0,010
Fluoranteno	0,030	0,017
Pireno	ND	0,008
Benzo[a]antraceno	ND	ND
Criseno	ND	ND
Benzo[b]fluoranteno	ND	ND
Benzo[a]pireno	0,029	ND
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,019	0,010
Dibenzo[a,h]antraceno	ND	ND
Benzo[ghi]perileno	0,018	0,009
Somatório	0,260	0,103

TABELA 11. Continuação. Concentrações em $\mu\text{g L}^{-1}$.

<i>n</i> -Alcanos \ Locais	Alemoa 1 - água	SD 1 - água
<i>Decane (C10)</i>	<LQ	ND
<i>Pentadecane (C15)</i>	<LQ	<LQ
<i>Hexadecane (C16)</i>	<LQ	<LQ
<i>Heptadecane (C17)</i>	<LQ	<LQ
<i>Octadecane (C18)</i>	<LQ	<LQ
<i>Eicosane (C20)</i>	<LQ	0,059
<i>Docosane (C22)</i>	<LQ	0,046
<i>Tetracosane (C24)</i>	0,027	0,034
<i>Hexacosane (C26)</i>	0,066	0,009
<i>Octacosane (C28)</i>	0,146	<LQ
<i>triacontane (C30)</i>	0,224	0,048
<i>Dotriacontane (C32)</i>	0,261	0,057
<i>Tetratriacontane (C34)</i>	0,170	<LQ
<i>Hexatriacontane (C36)</i>	<LQ	<LQ
<i>Octatriacontane (C38)</i>	<LQ	<LQ
<i>Tetracontane (C40)</i>	ND	ND
<i>C 11</i>	0,084	0,088
<i>C 12</i>	0,084	0,086
<i>C 13</i>	<LQ	<LQ
<i>C 14</i>	<LQ	<LQ
<i>C 19</i>	<LQ	<LQ
<i>C 21</i>	<LQ	0,081
<i>C 23</i>	0,199	0,354
<i>C 25</i>	0,291	0,564
<i>C 27</i>	0,306	0,174
<i>C 29</i>	0,303	0,140
<i>C 31</i>	0,257	0,012
<i>C 33</i>	0,265	0,049
<i>C 35</i>	0,309	0,185
<i>C 37</i>	0,324	0,245
<i>C 39</i>	0,308	0,273

TABELA 12. Concentração de metais nas amostras de água do canal do Porto de Santos, da cisterna da draga e do mar no sítio de disposição e seu entorno.

	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Al 1 fundo	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
Al 2 fundo	< 0,005	0,0026	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	0,011
TECON 1 fundo	< 0,005	0,0022	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	0,018
TECON 2 fundo	< 0,005	0,0044	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	0,014
Al 1 Água Intersticial	< 0,005	0,0084	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
Al 2 Água Intersticial	< 0,005	0,0130	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
TECON 1 Água Intersticial	< 0,005	0,0170	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
TECON 2 Água Intersticial	< 0,005	0,0094	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
SD 1 fundo	< 0,005	0,0021	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
SD 2 fundo	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	0,012
SD 3 fundo	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
SD 4 fundo	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	0,024
SD 5 fundo	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
Cisterna da Draga Hang Jun - Alemoa	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
Cisterna da Draga Hang Jun - Forte	< 0,005	0,0025	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
Pluma Sítio de Despejo - Mar	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
Pluma Draga no Canal (1)	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
Pluma Draga no Canal (2)	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
SD 1 Água Intersticial	< 0,005	0,0150	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
SD 3 Água Intersticial	< 0,005	0,0036	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
SD 4 Água Intersticial	< 0,005	0,0031	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
SD 5 Água Intersticial	< 0,005	0,0066	< 0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,002
CONAMA 375/05 - águas salobras	0,005	0,010	0,005	0,05	0,005	0,0002	0,025	0,01	0,01	0,090

5.2 Determinações e análises dos sedimentos

5.2.1 Granulometria

Os sedimentos amostrados dentro do canal do Porto de Santos (Terminal da Alemoa e TECON) mostraram característica lamosa (alto teor de silte e argila) e os sedimentos do sítio de despejo, em mar aberto, tiveram característica mais arenosa, sendo que o da estação SD 1 (sub-quadrilátero de despejo do sedimento retirado da Alemoa – Figura 5, setor H) apresentou característica lamosa como a do local de origem. A Tabela 13 apresenta a granulometria e teor de umidade destes sedimentos por estação.

Esta avaliação é importante no sentido de que a distribuição dos grãos nos sedimentos, principalmente aqueles que apresentam características mais lamosas, com alta porcentagem de argila e silte e que possuem maior área superficial e, conseqüentemente, maior poder de adsorver contaminantes químicos, inorgânicos e orgânicos. Vários autores relatam esta propriedade da fração fina dos sedimentos, e, em especial, cita-se um livro publicado pela Academia Nacional de Ciências (*National Academy of Sciences*) dos Estados Unidos (CBCSS, 2003) que relaciona esta propriedade com uma maior superfície de contato destes sedimentos finos e maior reatividade dos mesmos. Como será visto mais adiante, haverá uma descrição dos sedimentos do canal do Porto de Santos e sítio de disposição no mar, comparando a granulometria e a concentração de metais e compostos orgânicos. Será mostrado, inclusive através de testes estatísticos, que os sedimentos finos do canal do porto associam-se a maiores concentrações de contaminantes.

TABELA 13. Granulometria e teor de umidade dos sedimentos superficiais e do sedimento coletado dentro da cisterna da draga.

Local	% areia	% silte	% argila	Classificação	Umidade (%)
AL1	13,9	35,6	50,5	Argila-silto-arenosa	61,0
AL2	19,6	34,2	46,2	Argila-silto-arenosa	63,0
Al Microcosmos	14,4	37,8	47,8	Argila-silto-arenosa	66,4
Tecon1	34,9	22,4	42,7	Argila-areno-siltosa	59,7
Tecon2	21,2	34,6	44,2	Argila-silto-arenosa	59,2
Arm. 23	24,6	33,7	41,7	Argila-silto-arenosa	46,6
SD1	34,9	39,1	26,0	Silte-areno-argilosa	54,5
SD2	66,7	29,2	4,1	Areia-siltosa	23,1
SD3	70,3	25,0	4,7	Areia-siltosa	26,5
SD4	64,5	31,6	3,9	Areia-siltosa	24,7
SD5	61,8	32,3	5,9	Areia-siltosa	28,5
P 1	80,7	11,6	7,7	Areia-siltosa	25,6
P 2	64,9	22,5	12,6	Areia-siltosa	31,4
P 3	60,2	27,1	12,7	Areia-siltosa	32,7
P 4	19,9	36,3	43,8	Argila-silto-arenosa	66,1
P 5	61,1	26,2	12,7	Areia-siltosa	29,2
Cisterna-Alemoa	22,4	41,2	36,4	Silte-argilo-arenosa	58,5
Cisterna-Forte	32,3	27,3	40,4	Argila-areno-siltosa	57,1
STS-Alemoa	1,9	46,0	52,1	Argila-siltosa	-
STS-Forte	2,6	47,3	50,1	Argila-siltosa	-

5.2.2 Metais

Ambientes sedimentares são complexos e muitas vezes altamente heterogêneos. Os sedimentos são um compartimento que pode reter mais metais que a água. Devido a essa propriedade de reter e acumular contaminantes, os sedimentos são considerados sumidouros (“sinks”) para metais e compostos orgânicos (a chamada ‘geoacumulação’; MOZETO, 2004), mas este compartimento, dada a influência de uma série de fatores, pode também funcionar com fonte de contaminantes à coluna d’água dos ambientes aquáticos.

Como acima mencionado, as interações sedimento-água que resultam na liberação ou remobilização dos mesmos (biodisponibilização) podem ser controladas por vários fatores controladores tais como o pH e o potencial redox. Potencial redox ou E_H é a expressão da intensidade das condições de oxidação ou redução em um determinado sistema aquático ou sedimentos. Leituras positivas em águas naturais geralmente indicam condições oxidantes, e leituras negativas indicam condições redutoras (USEPA, 2007). Os fatores principais que controlam o potencial de oxidação/redução (E_H) são o oxigênio atmosférico e a matéria orgânica. Condições de E_H alto (oxidante ou aeróbico) são mantidas em contato com a atmosfera e na maioria das águas superficiais e sedimentos em fundos rasos que tem maior aeração. Valores de E_H baixos e condições redutoras ou anaeróbicas são encontrados em solos e sedimentos em águas de pouca dinâmica e que contém grandes quantidades de matéria orgânica. Condições de E_H intermediárias são encontradas em águas e sedimentos que estão parcialmente oxidados devido ao seu relativo isolamento da atmosfera.

O grau de oxidação ou redução é indicado pelo potencial redox. Teoricamente, o potencial redox é uma medida eletrométrica feita com eletrodo de hidrogênio e um eletrodo de referência (LANGMUIR, 1997). Porém, como é impraticável levar para campo este eletrodo de hidrogênio, a medida é feita através da diferença de potencial de um eletrodo de platina e de um eletrodo de

referência (que é o de Ag/AgCl(s) ou calomelano), sendo que em solos e sedimentos, quatro faixas de distribuição melhor classificam os sedimentos em pH 7: solos e sedimentos oxidados, maior que 400 mV; moderadamente reduzidos, de 400 a 100 mV; reduzidos, de 100 a -100 mV e altamente reduzidos, de -100 a -300 mV (MCLEAN e BLEDSOE, 1991).

No presente estudo, determinou-se no sedimento coletado com draga manual no canal Porto de Santos, na primeira coleta, valores de E_H na ordem de -50 mV em média, sendo que no Terminal da Alemoa, antes da dragagem do canal feita pela CODESP chegou a -110 mV. Na mesma coleta, ao retirar uma amostra de sedimento de dentro da cisterna da draga, observou-se um valor de E_H de -150 mV. Ou seja, durante o processo de dragagem houve uma redução do E_H do sedimento, o que de certa forma, contraria o esperado, pois que sob essas condições os sedimentos deveriam ter sofrido uma oxidação e seu E_H deveria ter subido. Já na coleta de amostra de sedimento para a realização do experimento de microcosmos, o valor de E_H foi de 40 mV, levemente mais oxidado. Esses dados mostram, antes de tudo, que pode ser encontrado na natureza uma grande variabilidade nas características biogeoquímicas, tais como estas no E_H , e que estas podem ainda, sofrer alterações drásticas em função de contribuições humanas neste processo. Há, evidentemente, uma grande heterogeneidade da matriz sedimento que também não deve ser esquecida.

Foram feitas análises químicas de metais dos sedimentos coletados no terminal da Alemoa e no TECON/TEV. Tais amostras de sedimentos do Canal do Porto de Santos apresentam concentrações de metais (Cd, Ni, Hg e Zn) e do semimetal As acima do nível 1 da Resolução CONAMA N° 344/04 de dragagem (referentes ao limiar de toxicidade, ERL, a ser discutido mais adiante), sendo que a concentração de Hg (Tabela 14) na maioria dos pontos amostrados na Alemoa esteve acima do nível 2 desta Resolução (referentes ao limite de efeito provável de toxicidade - ERM). Valores nestes níveis são, normalmente, considerados como representantes de possíveis riscos à biota. De

maneira geral, os sedimentos do TECON e do armazém 23 apresentaram concentrações menores de metais do que os sedimentos da Alemoa, SD 1 e do conteúdo da cisterna da draga (sedimento e particulado suspenso provenientes do terminal da Alemoa). Nas amostras superficiais, Hg violou o nível 1 em 50% das amostras e nível 2 em 38,9%. Nos sedimentos superficiais, ainda, As violou 55,6% das amostras para o nível 1 (Tabela 15). No sedimento do TECON e do Armazém 23, a concentração de Hg esteve acima do nível 1, chegando próximo ao nível 2 apenas em uma amostra da supracitada resolução.

TABELA 14. Concentrações de Hg nos sedimentos da Alemoa, TECON, Sítio de Disposição e na cisterna da draga incluindo o material em suspensão (sólidos totais suspensos - STS) (concentrações em mg kg⁻¹). Valores em *itálico* violam Nível 1 da CONAMA 344/04 e valores em **negrito** violam Nível 2 desta resolução.

	Concentração (mg kg ⁻¹)	CV (%)
Al 1/Sup	0,82	-
Al 2/Sup	0,96±0,014	2
TECON 1/Sup	<i>0,35</i>	-
TECON 2/Sup	<i>0,41±0,025</i>	6
Armazém 23	<i>0,61</i>	
SD 1	0,78±0,025	3
SD 2	<i>0,06</i>	-
SD 3	<i>0,08</i>	-
SD 4	<i>0,07</i>	-
SD 5	<i>0,11±0,001</i>	0,1
P 1	<i>0,09</i>	-
P 2	<i>0,08</i>	-
P 3	<i>0,11</i>	-
P 4	<i>0,13</i>	-
P 5	<i>0,08</i>	-
MS Alemoa	0,78	-
MS Forte	0,91±0,033	4
Cisterna Draga/Alemoa	0,71±0,040	6
Cisterna Draga/Forte	0,82	-

TABELA 15a. Concentração de metais nos sedimentos superficiais do canal do Porto de Santos – Terminal da Alemoa e TECON – do Sítio de Disposição e da cisterna da draga incluindo o material em suspensão (sólidos totais suspensos - STS) (concentrações em mg kg⁻¹).

	Ag	As	C.V.	Cd	C.V.	Cr	C.V.	Cu	C.V.	Ni	C.V.	Pb	C.V.	Se	Zn	C.V.	TOC(%)
Al 1	< 0,2	10,9	-	0,13	-	38,8	-	19,9	-	11,6	-	36,6	-	< 2,0	132,0	-	4,4
Al 2	< 0,2	11,1± 0,2	2	0,27± 0,2	74,07	39,2± 0,17	0,4	19,6± 0,52	3	13,9± 0,19	1	37,9± 2,92	8	< 2,0	134,0± 1,92	1	4,0
T 1	< 0,2	9,38	-	0,18	-	29,1	-	10,2	-	8,3	-	33,9	-	< 2,0	90,8	-	3,3
T 2	< 0,2	10,2± 0,3	3	0,82± 0,03	3,66	30,4± 0,22	0,7	12,6± 0,55	4	8,8± 0,2	2	36,4± 0,59	2	< 2,0	95,1± 1,61	2	3,1
Arm 23	< 0,2	7,2± 0,21	3	0,07	-	34,6± 0,32	0,9	13,1± 0,6	5	14,1± 0,49	3	29,8± 1,17	4	< 2,0	76± 2,12	3	4,2
SD 1	< 0,2	9,3± 0,25	3	0,13± 0,02	15,38	31,4± 1,8	6	10,5± 0,27	3	10,4± 1,46	14	27,8± 0,64	2	< 2,0	98,7± 0,23	0,2	3,0
SD 2	< 0,2	2,3	-	0,15	-	8,6	-	< 1,0	-	< 2,5	-	< 5,0	-	< 2,0	23,6	-	< 0,1
SD 3	< 0,2	4,3	-	< 0,0016	-	9,4	-	< 1,0	-	< 2,5	-	< 5,0	-	< 2,0	23,8	-	< 0,1
SD 4	< 0,2	2,7	-	0,22	-	8,6	-	< 1,0	-	< 2,5	-	< 5,0	-	< 2,0	20,5	-	0,3
SD 5	< 0,2	3,4± 0,12	4	0,55± 0,35	63,64	10,1± 0,28	3	< 1,0	-	< 2,5	-	< 5,0	-	< 2,0	28± 0,1	0,4	0,3
P 1	< 0,2	3,7	-	< LQ	-	10,2	-	< 1,0	-	2,8	-	< 5,0	-	< 2,0	16,8	-	< 0,1
P 2	< 0,2	4,9	-	< LQ	-	14,6	-	< 1,0	-	4,4	-	< 5,0	-	< 2,0	30,0	-	0,4
P 3	< 0,2	5,2± 0,07	1	< LQ	-	17,3± 0,46	3	< 1,0	-	5,7± 1,66	29	< 5,0	-	< 2,0	28,7± 1,06	4	0,7
P 4	< 0,2	10,0	-	< LQ	-	36,5	-	11,2	-	15,8	-	31	-	< 2,0	74,5	-	3,0
P 5	< 0,2	5,9	-	< LQ	-	17,6	-	< 1,0	-	6,8	-	< 5,0	-	< 2,0	30,2	-	0,7
Sed Cist Al	< 0,2	10,7± 0,14	1	0,55	-	36,3± 0,51	1	10,4± 0,29	3	11,0± 0,21	2	34,6± 4,29	12	< 2,0	97,2± 2,15	2	5,3
Sed Cist F	< 0,2	11,3	-	0,26	-	40,7	-	15,1	-	13,3	-	40,6	-	< 2,0	117,7	-	1,8
MS Al	< 0,2	15,1	-	0,47	-	40,5	-	19,5	-	13,3	-	38,5	-	< 2,0	129,9	-	2,9
MS F	< 0,2	10,4± 0,13	1	0,86	-	41,0± 0,92	2	17,7± 0,3	2	13,1± 0,72	5	61,4± 31,57	51	< 2,0	130,4± 3,99	3	0,8

TABELA 15b. Continuação. Limites da Resolução CONAMA nº 344/04. Concentrações em mg kg⁻¹

CONAMA nº 344/04 - DRAGAGEM - NIVEIS P/ SEDIMENTO DE ÁGUAS SALINAS/SALOBRAS											
	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn	TOC (%)
NIVEL 1	-	8,2	1,2	81	34,0	0,15	20,9	46,7	-	150	10
NIVEL 2	-	70,0	9,6	370,0	270,0	0,71	51,6	218,0	-	410,0	-
<i>Itálico</i>	<i>Valores acima do nível 1</i>										
Negrito	Valores acima do nível 2										

Métodos:

As e Se: Espectrometria de absorção atômica com gerador de hidretos - HG-AAS

Cd e Ag: Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite GF-AAS

Hg: Espectrometria de absorção atômica com vapor frio - CV-AAS

Demais elementos: Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente - ICP-AES

Deve-se considerar, também, que a Resolução CONAMA n° 344/04 em seu artigo 7° considera que a presença destes elementos no nível 2 requer que seja feito um monitoramento do sítio de disposição e que sejam realizados testes de toxicidade dos sedimentos, embora esta norma deixe a critério do órgão ambiental a escolha dos tipos de testes que deverão ser conduzidos.

É interessante, também, fazer-se a comparação dos resultados obtidos neste trabalho com aqueles de outros portos. Vários trabalhos citam diferentes concentrações de metais em diferentes portos do Brasil e do mundo, sendo que no Brasil vale destacar o trabalho que vem sendo realizado no monitoramento ambiental de atividades de dragagem após a promulgação da Resolução CONAMA 344/04 por BOLDRINI et al. (2007). CORRADI (2007) apresenta para o porto de Rio Grande a ocorrência de Hg e Ni acima do nível 1 da CONAMA 344/04 e MACHADO e SÁ (2007) reportam que Hg, Ni e As estiveram acima dos níveis 1 e 2 da referida Resolução CONAMA nos sedimentos dos portos de Paranaguá e Antonina (PR).

Vale destacar que, na Espanha, têm sido realizadas várias análises de sedimentos nos estuários da Baía de Cádiz, Baía de Algeciras e Ría de Huelva (RIBA et al., 2004a, b; RODRÍGUEZ-OBESO et al., 2007). Os resultados desses estudos indicam uma contaminação por Cd, Cu, Ni e Zn na Baía de Cádiz, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em Ría de Huelva e Cu, Ni e Zn em Algeciras, sendo o grau de contaminação por metais nessas áreas muito mais significativo que aqueles levantados para a região do estuário de Santos (muitos desses valores violando nível dois, ou seja, PEL/ERM). Testes toxicológicos mostraram alta toxicidade nos sedimentos de Ría de Huelva e da Baía de Algeciras e baixa toxicidade nos sedimentos da Baía de Cádiz. Estes dados podem ser apreciados em maiores detalhes em CESAR et al. (2007).

5.2.3 Sulfetos Volatilizados por Acidificação (AVS) e Metais Simultaneamente Extraídos (SEM)

Biodisponibilidade de metais é a forma pela qual os metais bioacessíveis são metabolizados por organismos vivos, seja através das membranas celulares ou outro(s) processo(s) biológico(s). Ela é expressa como uma fração da quantidade total de metais que um organismo está exposto durante um determinado tempo e certas condições (USEPA, 2007).

Uma das maneiras de se avaliar a biodisponibilidade potencial de metais é usar a concentração de AVS e SEM como indicativos de risco à biota, partindo da premissa de que em sedimentos anóxicos o sulfeto é a base ligante predominante no controle da concentração, distribuição e toxicidade de metais. A formação de AVS é dada a partir da geração de sulfetos pela redução do enxofre. Uma grande variedade de trabalhos indica que os sulfetos são um importante fator que controla a biodisponibilidade e os efeitos biológicos de metais em sedimentos (DI TORO et al., 1991; 1992; ALLEN et al., 1993; ANKLEY et al., 1996; MOZETO, 2001; SIMPSON et al., 2005). A relação AVS/SEM é um método empírico proposto para se avaliar se um determinado sedimento apresenta sulfetos suficientes para precipitar os metais divalentes na forma de sulfetos insolúveis. Desta forma, um excesso de AVS pode reduzir ou mesmo anular a biodisponibilidade destes metais e quando o somatório das concentrações molares de SEM for menor que a concentração molar de AVS, não se deve esperar biodisponibilidade (e, conseqüentemente toxicidade) destes metais (usualmente Cd, Cu, Ni, Pb e Zn; e em alguns casos, As e Hg; ver BATELLE, 2003). Portanto, quando a concentração total de SEM for maior que a de AVS, uma determinada fração de metais pode estar na fase biodisponível e a toxicidade desses elementos pode se manifestar.

No presente trabalho, os resultados dos sedimentos que foram coletados e analisados e que puderam ser avaliados com relação ao AVS/SEM

(ver resultados na Tabela 16) apresentaram-se inconclusivos, com variações irregulares. Sedimentos arenosos, no entorno do sítio de disposição, apresentaram indício de toxicidade, embora tenham tido baixas concentrações molares de AVS e do somatório de metais (SEM) e que embora tendo pouca concentração de metais, esses são facilmente absorvidos pela biota. Já os sedimentos do canal, cujas concentrações de metais foram relativamente altas, violando inclusive os níveis 1 e/ou 2 da CONAMA No. 344/04, não foram classificados como sendo tóxicos segundo este valor-guia de qualidade de sedimentos do AVS-SEM. Neste caso, o efeito ligante do AVS, das argilas e do COT faz com que o efeito tóxico dos metais (toxicidade aguda) não ocorra ou que seja reduzida.

Outro problema encontrado foi a baixa reprodutibilidade das réplicas efetuadas, com algumas amostras tendo coeficientes de variação (CV) acima de 60% (Tabela 17). Postula-se aqui que esse comportamento está relacionado com a granulometria (ver adiante na análise estatística). Sedimentos e solos com maior fração de finos apresentam uma maior superfície de adsorção e maior quantidade de matéria orgânica, fases estas, segundo vários autores, consideradas importantes na complexação de metais (e.g., LUOMA, 1989, in BATTELLE, 2003).

Uma avaliação realizada pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 2005) mostra que existe um grande grau de incerteza no uso de AVS/SEM quando se trata de sedimentos marinhos e estuarinos. Além disso, como apontado por vários autores (e.g., ANKLEY et al., 1996; SILVÉRIO et al., 2006; MOZETO et al., 2006), o valor-guia de qualidade de sedimento do AVS/SEM é, na realidade, um VGQS de não-efeitos biológicos dado que o sedimento pode não apresentar toxicidade por haver controle da partição, biodisponibilidade e toxicidade por outra fase que não o sulfeto.

TABELA 16. Resultados de AVS/SEM obtidos para os sítios de dragagem e disposição dos sedimentos coletados no canal do Porto de Santos.

Descrição	Σ [MSE] $\mu\text{mol/g}$	[AVS] $\mu\text{mol/g}$	Σ MSE - AVS
SD1	1,28	2,93	-1,66
SD1 R	2,22	2,87	-0,65
SD2	0,19	0,01	0,18
SD2 R	0,56	0,03	0,53
SD3	0,15	0,05	0,10
SD3 R	1,13	0,13	1,00
SD4	0,12	0,08	0,04
SD4 R	0,20	0,15	0,05
SD5	0,71	0,27	0,45
SD5 R	0,92	0,21	0,72
T1	3,30	0,51	2,79
T1 R	3,56	1,31	2,24
T2	1,51	1,53	-0,02
T2 R	1,69	1,29	0,40
A11	2,75	2,27	0,48
A11 R	1,09	1,75	-0,66
A12	0,68	3,49	-2,81
A12 R	2,87	5,61	-2,75
Alemao-Microcosmos	1,27	9,27	-8,00
Alemao-Microcosmos R	1,26	12,65	-11,38

TABELA 17. Médias, desvios padrões e coeficientes de variação para somatórios de SEM e AVS.

Pontos amostrais	$\Sigma[\text{SEM}]\mu\text{mol/g}$	CV (%)	$[\text{AVS}]\mu\text{mol/g}$	CV (%)	$\Sigma\text{SEM} - \text{AVS}$
SD1	1,75±0,67	38	2,9±0,05	1,5	-1,15±0,71
SD2	0,37±0,26	68	0,02±0,01	62	0,35±0,25
SD3	0,64±0,69	107	0,09±0,06	60	0,55±0,64
SD4	0,16±0,05	33	0,12±0,05	40	0,04±0,01
SD5	0,82±0,15	18	0,24±0,04	18	0,58±0,19
T1	3,43±0,18	5	0,91±0,57	62	2,52±0,39
T2	1,6±0,13	8	1,41±0,17	12	0,19±0,30
Al1	1,92±1,18	61	2,01±0,37	18	-0,09±0,80
Al2	1,77±1,55	87	4,55±1,5	33	-2,78±0,05
Alemao-Microcosmos	1,27±0,01	0,5	10,96±2,39	22	-9,69±2,39

A teoria de equilíbrio de partição prevê que esses metais nos sedimentos sofrem partição entre os sulfetos volatilizados por acidificação (AVS, principalmente na forma de monossulfeto de ferro, bem como de outros metais tóxicos), água intersticial, biota como organismos bentônicos, peixes e plantas aquáticas e outras fases do sedimento como carbono orgânico particulado total (COT) e dissolvido (COD). A diferença entre a soma das concentrações molares dos metais simultaneamente extraídos (ΣSEM) e a concentração molar do AVS prevê, relativamente, com bom grau de exatidão quais os sedimentos não são tóxicos devido a estes metais. Se a concentração de AVS é maior que SEM, os metais estarão fortemente ligados aos sulfetos e com biodisponibilidade limitada ($\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}<0$). Entretanto, se a concentração molar de AVS for menor que a de SEM (ou $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}>0$), os metais podem ou não ser tóxicos devido a outros fatores controladores como carbono orgânico total (COT), pH, E_H , intensidade iônica, entre outros (SIMPSON et al., 2005; USEPA, 2005; SILVÉRIO et al., 2006). A normalização por carbono orgânico ($(\Sigma\text{SEM}-\text{AVS})/f_{\text{COT}}$) reduz a variabilidade associada ao método (uma vez que a biodisponibilidade depende de grande número de fatores e procesos) e contribui

para uma melhoria na previsão da toxicidade dos sedimentos (DI TORO et al., 2000, in USEPA, 2005). Esses autores afirmam que, de acordo com essa avaliação, os sedimentos podem ser reclassificados em sua aparente toxicidade, toxicidade incerta ou como não tóxicos, assim como definir o uso de avaliações complementares para definir os contaminantes. A técnica de normalização por carbono orgânico fornece uma base teórica necessária na derivação de uma concentração apropriada de metais para prever a ocorrência de toxicidade que está ligada à biodisponibilidade destes metais. Este modelo prevê, então, que quando há um excesso de SEM, então, se $(\Sigma\text{SEM}-\text{AVS})/f_{\text{COT}} > 3.000 \mu\text{mol/g}_{\text{CO}}$, a toxicidade é provável, quando a concentração está entre 130 e 3.000 $\mu\text{mol/g}_{\text{CO}}$, a toxicidade é incerta e que concentrações $< 130 \mu\text{mol/g}_{\text{CO}}$, a toxicidade é improvável (USEPA, 2005). Estas considerações feitas acima são corroboradas em um relatório da NOAA (do inglês: '*National Oceanic and Atmospheric Administration*') (NOAA, 1995) que relata que vários estudos realizados na avaliação de biodisponibilidade de metais realizados com diferentes teores de areia, silte, argila e ácidos húmicos mostraram que acima de 0,5% de carbono orgânico, o mesmo é a fase dominante na complexação de íons metálicos.

No presente estudo, avaliando os valores de AVS/SEM destes sedimentos, pode-se dizer que o alto teor de sulfetos reduz a biodisponibilidade de metais nos sedimentos do Terminal da Alemoa. Entretanto, aplicando a normalização por carbono orgânico nos sedimentos marinhos do entorno do sítio de disposição, que apresentam baixas concentrações de metais, AVS, carbono orgânico e possuem características mais arenosas, o cálculo da diferença $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$ mostrou que estes metais têm biodisponibilidade incerta ou improvável. O mesmo efeito é observado nos sedimentos do Terminal de 'Containeres' (TECON), embora as concentrações de metais e de carbono orgânico sejam mais altas, quando se aplica a normalização pelo carbono orgânico, conclui-se que estes sedimentos têm toxicidade improvável (Tabela 18). Nos testes toxicológicos, vimos que os resultados para o anfípodo *T. Viscana* não acusaram

toxicidade aguda. Já o efeito crônico nas larvas dos ouriços *L. variegatus* deve ser resultado da interação dos contaminantes, que freqüentemente é sinérgica, ou seja, os efeitos são potencializados quando os contaminantes estão presentes, e não são resultado da soma simples dos efeitos individuais. Mesmo em condições onde a razão AVS/SEM não indique risco de toxicidade, ela pode ocorrer para determinadas espécies com hábito alimentar diferenciado, ou seja, organismos que têm outras rotas de contaminação, em especial aquelas que ingerem partículas do sedimento (CHAPMAN, 2002). É bom ressaltar que os VGQs foram desenvolvidos principalmente em relação a toxicidade aguda para anfípodos e que as normalizações auxiliam a prever toxicidade aguda, mas não são tão eficientes assim toxicidade crônica, ou seja, aquela que se expressa em concentrações menores. Este fato justifica o uso de variadas linhas de evidência.

Os resultados dos cálculos usando o modelo de equilíbrio de partição indicam que os metais agem de forma competitiva ao ligarem-se ao AVS. Os seis metais comumente empregados (Ag, Cu, Pb, Cd, Zn and Ni) ligam-se ao AVS e formam seus respectivos sulfetos insolúveis na seqüência apresentada (i.e. em ordem decrescente de solubilidade). Desta forma, eles devem sempre ser considerados juntos. Se os metais não forem medidos em conjunto, o Σ SEM será erroneamente pequeno, e pode aparentar o Σ SEM é menor que AVS quando de fato isto pode não ser verdade se todos os metais forem medidos em conjunto. Deve-se notar que na maior parte da literatura, essa discussão se restringe apenas aos seis metais mais comumente empregados listados acima. Algumas vezes apenas cinco são realmente utilizados como é o caso do presente estudo (Cu, Cd, Ni, Pb e Zn). Entretanto, em situações onde se encontram outros metais que podem formar sulfetos (e.g., mercúrio - Hg) em altas concentrações, estes também deveriam ser considerados (USEPA, 2005). Neste estudo, o Hg não foi considerado por desconhecimento desta recomendação no momento da leitura do extrato originado na extração do SEM.

A Ag, em nosso caso, ficou sempre abaixo do limite de detecção em todas as amostras.

Novos estudos se fazem necessários para a implementação completa de técnicas para a derivação de guias (VGQs) incluindo outros metais/semimetais como mercúrio, cromo, arsênico, etc., além de incluir aplicações a uma maior variedade de condições de campo e tipos de sedimentos. A teoria do equilíbrio de partição tem o objetivo de proteger organismos bentônicos da exposição a sedimentos contaminados por metais. Estes VGQs não consideram efeitos antagonísticos, aditivos ou sinérgicos de outros contaminantes em combinação com misturas de metais ou com o potencial de bioacumulação e transferência na cadeia trófica destas misturas de metais para a vida aquática ou mesmo para seres humanos. Eles não são designados para proteger sistemas aquáticos da liberação de metais associada com, por exemplo, ressuspensão de sedimentos ou o transporte de metais na cadeia trófica. Mais estudos devem ser realizados para se entender o significado toxicológico da biomagnificação de metais que ocorre quando predadores consomem organismos bentônicos que acumulam metais de sedimentos com concentrações de AVS maiores do que SEM (ANKLEY et al., 1996).

Sabe-se, ainda, que a toxicidade de metais sobre organismos que vivem nos sedimentos, pode se manifestar através das águas intersticiais dos sedimentos. Esta fração da concentração total desses elementos nos sedimentos corresponde, segundo vários autores, à fração verdadeiramente biodisponível (e.g., ANKLEY et al., 1996; SILVÉRIO et al., 2006; MOZETO et al., 2006). As concentrações destes metais nas águas intersticiais é base para o cálculo de um segundo VGQ chamado de valor-guia de unidades tóxicas de águas intersticiais (VGUTAI) (USEPA, 2005; SILVÉRIO et al., 2006). Estes valores-guia devem ser calculados individualmente para os metais Cd, Cu, Pb, Ni e Zn dividindo-se os valores de concentração do metal dissolvido na água intersticial pelo seu valor correspondente que causa mortalidade de 50% dos organismos testes em

bioensaios (LC50). No presente estudo, como as concentrações de todos os metais analisados estiveram abaixo dos limites de detecção dos métodos de análise (ver Tabela 12) e como o único semimetal possível de ser quantificado foi o As, e este não faz parte da lista dos metais propostos pela USEPA (2005), este VGQS não pôde ser aqui empregado.

TABELA 18. Valores de AVS/SEM normalizados pelo carbono orgânico total (COT) e estimativa de toxicidade das amostras do canal do Porto de Santos e sítio de disposição e seu entorno.

Descrição	Σ SEM - AVS	COT (%)	f_{COT}	$(\Sigma\text{SEM} - \text{AVS})/f_{\text{COT}}$	Toxicidade
SD1	-1,7	2,9	0,030	-	Improvável
SD1 (R)	-0,7	2,9	0,030	-	Improvável
SD2	0,2	<LQ	0,003	60,0	Improvável
SD2 (R)	0,5	<LQ	0,003	175,6	Incerta
SD3	0,1	<LQ	0,003	32,9	Improvável
SD3 (R)	1,0	<LQ	0,003	333,8	Incerta
SD4	0,0	0,3	0,003	12,8	Improvável
SD4 (R)	0,1	0,3	0,003	15,6	Improvável
SD5	0,5	0,3	0,003	134,9	Incerta
SD5 (R)	0,7	0,3	0,003	216,2	Incerta
T1	2,8	3,3	0,033	84,7	Improvável
T1 (R)	2,2	3,3	0,033	68,1	Improvável
T2	0,0	3,1	0,031	-	Improvável
T2 (R)	1,4	3,1	0,031	45,8	Improvável
A1	0,5	4,4	0,044	10,9	Improvável
A1 (R)	-0,7	4,4	0,044	-	Improvável
A2	-2,8	4,0	0,040	-	Improvável
A2 (R)	-2,8	4,0	0,040	-	Improvável
A1- Microcosmos	-8,0	3,4	0,034	-	Improvável
A1- Microcosmos	-11,4	3,4	0,034	-	Improvável

Dos VGQSs empíricos antes mencionados, os valores de ERL (do inglês: ‘effects range low’) e ERM (do inglês: ‘effects range medium’) derivados para ambiente marinho (águas salinas/águas salobras) e aqueles chamados de TEL (do inglês: “*threshold effect level*”) e de PEL (do inglês: “*probable effect level*”) derivados com base num amplo banco de dados para águas doces são os valores empregados na Resolução CONAMA N° 344/04 para dragagens. Deve-se considerar, no entanto, que a aplicação de VGQS numéricos, tanto os do equilíbrio da partição e estes, os empíricos (ou de causas-efeitos), não são capazes de, inequivocamente, fazer a previsão de toxicidade de sedimentos, ou seja, de atribuir um caráter tóxico ou não tóxico a um sedimento com altos percentuais de certeza. Por exemplo, Burton (2002) discute que, para diferentes analitos (ou espécies químicas), e quando se considera os VGQSs empíricos, a previsão correta de toxicidade para amostras tóxicas é de 77% para o semimetal As, de 94% para metal Cd e de 37,5% para o composto orgânico heptacloro epóxido; para amostras não-tóxicas, a previsão correta é de 34,5% para Hg, de 72% para Cr e 89% para PCB (bifenilas policloradas). Vários outros documentos também discutem as diversas limitações do emprego desses VGQSs (ver BURTON, 2002).

Pelas considerações acima apresentadas chega-se à conclusão de que a aplicação pura e simples de VGQSs, quer os do equilíbrio de partição (AVS/SEM e VGUTAI) e os empíricos (ou de causas e efeitos) como simples critérios de corte de qualidade de sedimentos apresenta diversas limitações e, por isso, a tendência mais atual da área da avaliação da qualidade de sedimentos é a aplicação de esquemas ou sistemas integrados e hierárquicos de avaliação de qualidade de sedimentos que emprega não só os citados VGQSs, mas estes, em conjunto com uma ampla variedade de dados gerados a partir de linhas de evidências, físicas, químicas, ecotoxicológicas e biológicas.

5.2.4 Compostos orgânicos (hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e bifenilas policloradas)

Compostos orgânicos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos), pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas (PCB) são de presença constante na região em estudo segundo um importante levantamento de dados feitos pela CETESB (LAMPARELLI et al., 2001).

Na Tabela 19 são apresentados os dados de concentração de PAH e *n*-alcanos dos sedimentos superficiais do sítio de estudo. As concentrações desses compostos nas amostras de sedimentos são significativamente maiores do que nas de águas. Pode-se observar, também, que ocorre uma concentração maior, cerca de 50%, de hidrocarbonetos no material em suspensão na cisterna da draga (679,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de PAH totais nos sólidos totais suspensos contra 479,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ nos sedimentos do canal coletados no terminal da Alemoa) e esse é justamente o material particulado fino (dominantemente silte e argila) que é descartado para fora da draga juntamente com a água excedente (*‘overflow’*) que forma o elutriato (mistura água/sedimento) sugado pela draga no processo de dragagem. Isto representa uma dispersão alta de contaminantes para a coluna d'água e, conseqüentemente para o estuário o que deve ter conseqüências sérias à toxicidade da água do local (recontaminação do estuário).

Ao se analisarem estes compostos presentes nos sedimentos, conforme previsto na Resolução CONAMA N° 344/04, as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) apresentaram-se relativamente baixas (variando de 230,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a 479,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$), sendo que apenas o composto dibenzo[a,h]antraceno (variando de 6,5 a 14,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$) violou o nível 1 da referida resolução (ERL). Pode-se também observar que os sedimentos das estações SD 2 a 5, por conterem um teor menor de sedimentos finos (dominantemente silte e argila), apresentam concentrações mais baixas destes

compostos, apresentado coerência com os demais resultados. Porém, deve-se deixar claro que é melhor avaliar a soma de PAH do que valores isolados, pois a toxicidade parece responder muito melhor ao conjunto do que a compostos individuais – exceto se houver uma contaminação alta e muito específica (LONG, comunicação pessoal).

Cabe salientar que as concentrações aqui encontradas estiveram abaixo dos valores reportados por LAMPARELLI et al. (2001), MARTINS et al. (2005) e BÍCEGO et al. (2006). Ambos os trabalhos reportam valores em nível de ppm para PAH totais, enquanto os valores encontrados neste estudo, foram bem menores, estiveram na ordem de centenas de ppb. Isto, possivelmente, pode estar relacionado à dragagem do canal. Uma constatação importante a ser feita é que os sedimentos coletados e analisados no presente trabalho são sedimentos depositados mais recentemente no leito do canal após a última operação de dragagem do canal foi realizada em 2002 e que esses sedimentos têm concentrações mais baixas do que aqueles antes dragados (e provavelmente, coletados e analisados pelos autores supracitados).

TABELA 19. Concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) presentes nos sedimentos do TECON e Alemoa. Os dados em *itálico* violam nível 1 da Resolução CONAMA N° 344/04. Concentração - $\mu\text{g kg}^{-1}$

PAH \ Locais	Alemoa 1 - sedimentos	Alemoa 2 - Sedimentos	TECON 1 - sedimentos	TECON 2 - sedimentos	Arm 23	Norma CONAMA 344/04	
						Nível 1 - sed mar	Nível 2 - sed mar
Naftaleno	24,1	20,1	9,0	15,1	1,7	160,0	2100,0
Acenaftileno	10,3	10,7	7,7	13,3	1,5	44,0	640,0
Acenafteno	12,1	11,3	7,0	13,1	1,2	16,0	500,0
Fluoreno	0,0	4,7	0,0	8,7	0,0	19,0	540,0
Fenantreno	29,7	25,4	16,9	19,3	2,9	240,0	1500,0
Antraceno	15,7	15,3	8,8	14,1	1,8	85,3	1100,0
Fluoranteno	75,4	65,8	27,6	30,3	1,9	600,0	5100,0
Pireno	77,5	70,3	26,0	29,0	5,2	665,0	2600,0
Benzo[a]antraceno	31,0	31,7	15,9	19,7	3,0	-	-
Criseno	34,1	33,5	14,4	15,5	1,5	108,0	846,0
Benzo[b]fluoranteno	64,5	66,2	33,5	35,8	4,3	-	-
Benzo[a]pireno	48,8	58,0	27,2	33,3	2,0	88,8	763,0
Indeno[1,2,3-cd]pireno	21,2	25,8	13,7	16,7	1,3	-	-
Dibenzo[a,h]antraceno	8,4	7,9	7,9	14,0	1,1	6,2	135,0
Benzo[ghi]perileno	26,1	27,8	14,9	18,5	1,1	-	-
PAH Totais	479,0	474,4	230,3	296,5	30,4	3000,0	-

TABELA 19 (continuação). Concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) presentes nos sedimentos do sítio de disposição. Os dados em *itálico* violam nível 1 da Resolução CONAMA N° 344/04. Concentração - $\mu\text{g kg}^{-1}$

PAHs \ Locais	SD 1 - sedimentos	SD 2 - sedimentos	SD 3 - sedimentos	SD 4 - sedimentos	SD 5 - sedimentos
Naftaleno	9,5	2,6	3,2	3,4	3,2
Acenaftileno	8,4	2,5	3,1	3,3	3,3
Acenafteno	7,2	0,0	0,0	0,0	2,9
Fluoreno	3,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Fenantreno	17,9	3,1	3,9	4,2	4,3
Antraceno	13,6	3,1	3,0	3,3	3,6
Fluoranteno	61,2	3,1	4,3	4,0	8,9
Pireno	66,7	0,0	2,4	0,0	2,4
Benzo[a]antraceno	33,4	2,7	3,4	3,5	6,3
Criseno	38,2	1,3	1,9	1,7	5,3
Benzo[b]fluoranteno	56,9	2,6	4,6	3,7	8,6
Benzo[a]pireno	52,4	3,4	5,4	4,5	8,6
Indeno[1,2,3-cd]pireno	18,5	1,6	2,5	2,3	3,4
Dibenzo[a,h]antraceno	6,5	0,0	3,3	3,6	3,3
Benzo[ghi]perileno	20,2	1,8	2,8	2,5	3,9
PAH Totais	414,1	27,8	43,7	40,1	68,0

TABELA 19 (continuação). Concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) presentes nos sedimentos da área de influência da pluma de dispersão. Os dados em itálico violam nível 1 da Resolução CONAMA N° 344/04. Concentração - $\mu\text{g kg}^{-1}$

($\mu\text{g kg}^{-1}$ peso seco)	P 1	CV (%)	P 2	P 3	P 4	P 5
Naftaleno	1,89±0,651	34	2,91	2,26	1,68	1,95
Acenaftileno	2,78±0,257	9	3,03	2,66	1,58	2,81
Acenafteno	1,80±0,099	5	2,31	2,27	1,18	2,16
Fluoreno	3,30±0,123	4	4,23	3,73	2,22	4,07
Fenantreno	4,50±1,015	23	4,46	4,26	2,91	4,21
Antraceno	2,77±1,117	40	2,17	2,23	1,71	1,98
Fluoranteno	9,82±2,592	26	5,95	7,64	4,50	5,63
Pirene	8,26±2,327	28	6,00	7,10	4,29	5,58
Benzo[a]antraceno	6,01±1,387	23	5,31	4,67	4,43	5,14
Criseno	5,85±1,407	24	1,78	1,65	2,67	1,71
Benzo[b]fluoranteno	9,51±1,855	20	< 0,3	5,52	4,62	3,98
Benzo[a]pireno	5,42±1,740	32	2,14	2,87	2,46	2,23
Indeno[1,2,3-cd]pireno	2,18±0,663	30	< 0,3	1,75	1,75	1,60
Dibenzo[a,h]antraceno	2,02±0,144	7	< 0,3	1,95	1,40	2,11
Benzo[ghi]perileno	1,28±0,270	21	1,10	1,14	1,71	0,92
PAH Totais	67,39±15,647	23	41,38	51,68	39,11	46,07

TABELA 19 (continuação). Concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) presentes nos sedimentos e material em suspensão da cisterna da draga. Os dados em amarelo violam nível 1 da Resolução CONAMA Nº 344/04. Concentração - $\mu\text{g kg}^{-1}$

PAHs \ Locais	Sed Cisterna - Alemoa	Sed Cisterna - Forte	STS cisterna - Alemoa	STS cisterna - Forte
Naftaleno	12,79	9,29	21,05	11,10
Acenaftileno	7,67	7,41	17,20	10,10
Acenafteno	7,82	7,21	15,49	9,59
Fluoreno	4,28	4,11	6,87	0,00
Fenantreno	18,57	16,46	37,52	17,84
Antraceno	10,61	9,89	21,62	12,23
Fluoranteno	38,06	38,51	87,63	40,15
Pireno	43,57	44,34	95,25	42,82
Benzo[a]antraceno	17,60	18,58	44,05	22,64
Criseno	19,24	20,60	48,96	22,82
Benzo[b]fluoranteno	35,80	38,75	102,35	46,33
Benzo[a]pireno	29,17	32,07	82,98	38,29
Indeno[1,2,3-cd]pireno	12,47	13,49	41,97	17,48
Dibenzo[a,h]antraceno	7,02	9,19	12,15	9,33
Benzo[ghi]perileno	13,94	14,57	44,26	19,74
PAH Totais	278,61	284,46	679,35	320,45

TABELA 19 (continuação). Concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos) presentes nos sedimentos do Canal Portuário no Terminal da Alemoa e do TECON. Concentração - $\mu\text{g kg}^{-1}$

	Alemoa 1	Alemoa 2	Tecon 1	Tecon 2
C 10	ND	ND	ND	ND
C 11	46	13	169	159
C 12	58	13	171	61
C 13	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
C 14	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
C 15	ND	ND	ND	ND
C 16	ND	ND	ND	ND
C 17	<LQ	ND	ND	<LQ
C 18	<LQ	ND	ND	<LQ
C 19	<LQ	121	<LQ	<LQ
C 20	6	<LQ	<LQ	<LQ
C 21	35	149	<LQ	86
C 22	143	152	58	124
C 23	108	238	197	252
C 24	66	82	24	131
C 25	158	365	174	315
C 26	76	78	<LQ	22
C 27	259	368	154	387
C 28	110	138	45	58
C 29	345	276	248	462
C 30	88	65	1	20

TABELA 19 (continuação). Concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos) presentes nos sedimentos do Canal Portuário no Terminal da Alemoa e do TECON. Concentração - $\mu\text{g kg}^{-1}$

	Alemoa 1	Alemoa 2	Tecon 1	Tecon 2
C 31	220	608	347	360
C 32	92	103	44	106
C 33	91	648	<LQ	501
C 34	185	126	104	228
C 35	151	283	118	311
C 36	87	87	82	263
C 37	91	84	75	202
C 38	96	80	ND	316
C 39	90	102	90	221
C 40	108	ND	ND	495

TABELA 19 (continuação). Concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos) presentes nos sedimentos do sítio de disposição. Concentração - $\mu\text{g kg}^{-1}$

	SD 1	SD 2	SD 3	SD 4	SD 5
C 10	ND	35	ND	ND	ND
C 11	135	161	57	21	64
C 12	83	24	30	40	34
C 13	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
C 14	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
C 15	ND	ND	ND	ND	ND
C 16	ND	<LQ	ND	<LQ	<LQ
C 17	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
C 18	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
C 19	71	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
C 20	10	6	37	16	17
C 21	168	23	60	28	36
C 22	173	92	146	166	119
C 23	380	120	190	154	164
C 24	100	41	67	54	56
C 25	363	26	53	41	90
C 26	3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
C 27	321	<LQ	14	3	134
C 28	47	3	1	<LQ	25
C 29	503	17	85	48	362
C 30	30	<LQ	<LQ	<LQ	1

TABELA 19 (continuação). Concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos) presentes nos sedimentos do sítio de disposição. Concentração - $\mu\text{g kg}^{-1}$

	SD 1	SD 2	SD 3	SD 4	SD 5
C 31	457	41	70	220	514
C 32	76	35	35	27	53
C 33	484	92	157	110	318
C 34	133	59	61	59	82
C 35	202	54	71	73	108
C 36	97	60	66	ND	ND
C 37	114	53	65	67	65
C 38	114	64	ND	ND	ND
C 39	150	66	81	90	81
C 40	ND	ND	ND	ND	ND

TABELA 19 (continuação). Concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos) presentes nos sedimentos e material em suspensão do interior da cisterna da draga. Concentração - $\mu\text{g kg}^{-1}$

	Cisterna - Alemoa - sedimento	Cisterna - Forte - sedimento	STS Draga - Alemoa	STS Draga - Forte
C 10	ND	ND	ND	ND
C 11	214	22	215	179
C 12	90	22	117	98
C 13	10	<LQ	<LQ	<LQ
C 14	<LQ	<LQ	8	40
C 15	ND	ND	<LQ	ND
C 16	ND	ND	<LQ	<LQ
C 17	<LQ	ND	<LQ	ND
C 18	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
C 19	<LQ	<LQ	87,54	427,17
C 20	76	83	45,36	25,63
C 21	111	65	530,68	225,97
C 22	304	266	646,89	299,51
C 23	393	350	885,7	639,82
C 24	187	178	324,95	433,3
C 25	288	158	1093,08	726,87
C 26	71	4	115,34	135,33
C 27	210	64	1358,95	632,41
C 28	127	24	358,35	88,17
C 29	349	158	2009,3	835,85
C 30	51	<LQ	387,66	93,48

TABELA 19 (continuação). Concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos) presentes nos sedimentos e material em suspensão do interior da cisterna da draga. Concentração - $\mu\text{g kg}^{-1}$

	Cisterna - Alemoa - sedimento	Cisterna - Forte - sedimento	STS Draga - Alemoa - sedimento	STS Draga - Forte - sedimento
C 31	380	166	930	376
C 32	106	70	179	56
C 33	219	166	1474	672
C 34	173	124	412	220
C 35	180	123	354	324
C 36	152	117	231	191
C 37	125	124	354	187
C 38	163	ND	234	209
C 39	180	164	306	212
C 40	ND	ND	302	ND

MARTINS et al. (2005) apresentam resultados de testemunhos onde as primeiras camadas de sedimentos apresentaram concentrações altas e as camadas inferiores (abaixo dos 60 cm) as concentrações estiveram mais baixas, e estes resultados, são coerentes com os encontrados no presente estudo de amostras de sedimentos superficiais coletados com um pegador Birge-Ekman. Já MEDEIROS e BÍCEGO (2004), reportam valores bem próximos aos do presente trabalho (i.e. 455,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ destes autores contra 474,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ do presente trabalho no terminal da Alemoa). Na região do TECON, estes autores reportaram valores de PAH totais de 880,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ enquanto nos do presente estudo, os valores estiveram na ordem de 296,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Quando se considera a região da baía de Santos onde o sedimento apresenta uma característica arenosa parecida com aquela do sítio de disposição, as concentrações levantadas por MEDEIROS e BÍCEGO (2004) estiveram na ordem de 79,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e os do presente trabalho na faixa de 27 a 68 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Portanto, esses dados são bastante comparáveis entre si.

A distribuição de PCB nos sedimentos do canal do Porto de Santos mostrou que as concentrações dos mesmos apresentaram-se sempre muito baixas, sempre abaixo do nível 1 da CONAMA 344/04. Como pode ser visto na Tabela 20, houve um predomínio dos PCB 118, 138 e 180. O trabalho de BÍCEGO et al. (2006) relaciona, também, PCB e outros compostos orgânicos, sendo que as concentrações de bifenilas policloradas mais altas foram encontradas nos sedimentos coletados na COSIPA e no canal de Piaçaguera (254 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e 24,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente). Em outros pontos do estuário as concentrações estiveram mais baixas.

TABELA 20. PCB individuais nos pontos amostrais do canal de dragagem, sítio de disposição e cisterna da draga. Concentração - $\mu\text{g kg}^{-1}$. PS = particulado suspenso

	Al 1	Al 2	T 1	T 2	Arm 23	Cist. Al	Cist. F	PS Al	PS F
8	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,8
28	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
37	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,53	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
44*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
49	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
52*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
60	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
66*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
70	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
74	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
77	< 0,3	< 0,3	1,5	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
82	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
87*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
99	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
101*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,7	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
105	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	1,0
114	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
118	3,2	< 0,3	1,6	2,3	1,0	2,1	< 0,3	2,6	2,2
126	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
128	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
138*	< 0,3	< 0,3	1,5	2,5	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,4	< 0,3
153*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
156	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
158	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
166	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
169	< 0,3	< 0,3	< 0,3	3,2	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
170*	< 0,3	1,7	< 0,3	< 0,3	< 0,3	1,6	< 0,3	< 0,3	< 0,3
179	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
180*	3,7	3,6	< 0,3	3,1	< 0,3	2,9	3,4	4,0	0,5
183*	2,8	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
187*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
189	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Soma	9,7	5,3	4,6	12,3	1,1	6,6	3,4	6,9	4,4

TABELA 20 (continuação). PCB individuais. Concentração - $\mu\text{g kg}^{-1}$

	SD 1	SD 2	SD 3	SD 4	SD 5	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5
8	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
28	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
37	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
44*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
49	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
52*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
60	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
66*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
70	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
74	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
77	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
82	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
87*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,8
99	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
101*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
105	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
114	< 0,3	0,4	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
118	1,5	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	1,9	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
126	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
128	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
138*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
153*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
156	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
158	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
166	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
169	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
170*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
179	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
180*	2,4	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
183*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
187*	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,8	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
189	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Soma	3,9	0,4	< 0,3	0,8	< 0,3	1,9	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,8

A Figura 14 mostra a distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos. O *n*-C17, por exemplo, é um composto que indica a contribuição de algas e bactérias fotossintetizantes e os ímpares altos (C27, C29, C31 e C33) são típicos de contribuições de plantas vasculares (terrestres e aquáticas) e principalmente de maguezais. Cabe salientar, também, que no caso destes compostos alifáticos (*n*-alcanos) a legislação brasileira não prevê valores máximos de concentrações que provoquem efeitos adversos à biota. Além disso, os VGQs empregados internacionalmente (comentados mais adiante) não prevêem valores para esses compostos, mas apenas para alguns PAH, PCB totais e alguns pesticidas organoclorados.

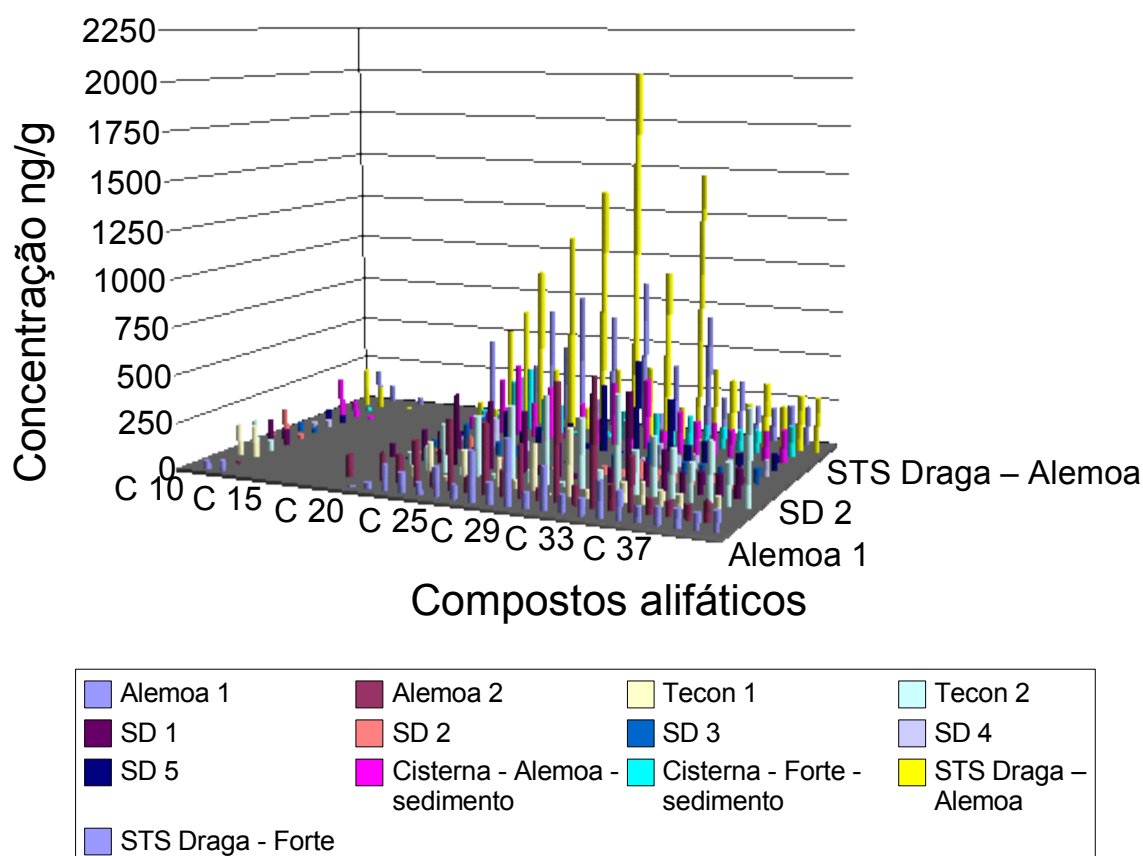


FIGURA 14. Hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos) presentes nos sedimentos e nas águas coletadas na primeira fase do projeto do Canal do Porto de Santos.

Visando a comparação de valores de concentrações de PAH e outros compostos orgânicos com a literatura é importante considerar o trabalho de SILVA et al. (2007) que compara os níveis de PAH totais na baía de Guanabara (77 – 8.035 $\mu\text{g kg}^{-1}$), em Santos (80 – 42.390 $\mu\text{g kg}^{-1}$), São Sebastião (20 – 257 $\mu\text{g kg}^{-1}$), baía de Todos os Santos (8 – 4.183 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e Lagoa dos Patos (39 – 11.780 $\mu\text{g kg}^{-1}$) (sítios no Brasil) e Kwait (1.300 – 17.500 $\mu\text{g kg}^{-1}$), China (Victoria H. 1.200 – 1.400 $\mu\text{g kg}^{-1}$; Yuandang, 3.600 – 6.100 $\mu\text{g kg}^{-1}$), Tampa, Fl, EUA (200 – 4.300 $\mu\text{g kg}^{-1}$), e Mediterrâneo (<1 – 26.247 $\mu\text{g kg}^{-1}$). CESAR et al. (2007) num outro importante e recente trabalho reportam valores que vão de 74 a 12.003 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de PAH totais e <0,01 a 161,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de PCB totais nos sedimentos dos portos de Cádiz, Algeciras e Huelva na Espanha.

Através da comparação dos dados acima citados aos levantados nesta tese, pode-se facilmente ver que os sedimentos do canal dragado do Porto de Santos não apresentam as piores condições (com concentrações de PAH totais levantados neste estudo variando de 230,3 a 479,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e encontram-se menos contaminados que outros portos do Brasil e do mundo já que outros estudos indicam contaminações mais severas.

5.2.5 Testes de Toxicidade

Os testes toxicológicos com os sedimentos integrais realizados com o anfípodo *Tiburonella viscana* apresentaram ausência de toxicidade ou baixa toxicidade aguda, de uma forma geral. Apenas as amostras P3 e P4 da região da pluma de dispersão dos sedimentos mostraram algum indício de toxicidade (ainda que não significativo).

Porém, quando se testaram os elutriatos e águas intersticiais com o ouriço *Lytechinus variegatus* observou-se toxicidade crônica, dependendo do

local onde foi coletado o sedimento. As águas intersticiais do sedimento coletado no canal do porto (Alemoa e TECON) e no sítio de disposição (SD 1) apresentaram-se significativamente tóxicas. Em relação às amostras coletadas na região da pluma, quase todas se apresentaram tóxicas, com exceção da amostra P4. As águas intersticiais dos sedimentos das estações SD 3, SD 4 e P 4 mostraram toxicidade incerta, devido a problemas nos seus respectivos controles, e a da estação SD 5 encontra-se, muito provavelmente, influenciada pela amônia. Infelizmente, como planejado, não foi possível extrair água intersticial da amostra SD 2 em volume suficiente para que este teste fosse realizado.

Em testes com fases líquidas extraídas de sedimentos, a amônia não ionizada (NH_3) constitui importante interferente (CARR et al., 2001), em especial nos testes que usam espécies planctônicas, pois além de ocorrer naturalmente nos sedimentos ricos em matéria orgânica, os procedimentos de coleta modificam os processos de redução que levam à transformação de nitratos e nitritos em amônia. Por esse motivo, recomenda-se que esse tipo de teste seja sempre usado em conjunto com ensaios de sedimento integral (ABESSA, 2002). Além disso, é comum o uso de diluições dessas amostras, visando eliminar o efeito da amônia. Porém, ainda assim, em alguns casos fica impossível diferenciar o efeito causado pela amônia daquele causado pelos contaminantes, e nesse caso os resultados são considerados inconclusivos. Resultados aparentemente incoerentes, mas que fazem sentido quando analisados cuidadosamente, podem ocorrer em sedimentos moderadamente contaminados. Segundo NIPPER et al (1998) esse tipo de sedimento pode levar a efeitos muito variáveis, dificultando a interpretação dos resultados e a integração dos dados toxicológicos e químicos.

Com relação ao elutriato, os sedimentos do Terminal da Alemoa, ponto 1, TECON, ponto 2, SD 2 a 4 não se apresentaram tóxicos. Os elutriatos formados com os sedimentos do TECON 1 apresentaram indícios de toxicidade,

enquanto os elutriatos da Alemoa 2, cisterna da draga, SD 1 e 5 apresentaram-se tóxicos. Pode-se observar que sedimentos lamosos (com maior fração fina – silte e argila) provenientes da Alemoa e do TECON, conhecidamente contaminados, apresentaram-se tóxicos. Já sedimentos grosseiros como os encontrados nas estações SD 2 a 4 apresentam menores concentrações de contaminantes orgânicos e inorgânicos.

Quanto à região de influência da pluma de despejo, observa-se que os elutriatos dos pontos P 2 e P 5 apresentaram toxicidade. Estes pontos estão justamente na zona de maior incidência de correntes de acordo com os modelos de dinâmica realizados por LEITÃO et al. (2000). A Tabela 21 mostra um quadro síntese dos resultados dos testes de toxicidade realizados.

Quando se faz uma análise geral destes resultados, percebe-se que nenhuma amostra exibiu toxicidade aguda, porém a maioria das amostras (A1, A2, T1, T2, cisterna, SD1, SD5, P1, P2, P3, P5) exibiu toxicidade crônica, e apenas SD2 não foi tóxica. As amostras T1, P3 e P4 exibiram indícios não muito claros de toxicidade, existindo a possibilidade de efeitos devidos a fatores naturais não medidos.

TABELA 21. Síntese dos resultados dos testes de toxicidade com sedimentos integrais, águas intersticiais e elutriatos utilizando os sedimentos coletados na Alemoa, TECON, sítio de disposição, região da pluma de dispersão e de dentro da cisterna da draga Hang Jun 3001 coletado na Alemoa.

Amostra	Sed. Int.	Água Int.	Elutriato
A1	<u>NT</u>	T	<u>NT</u>
A2	<u>NT</u>	T	T
Cist	<u>NT</u>	-	T
T1	<u>NT</u>	T	<i>IT</i>
T2	<u>NT</u>	T	<u>NT</u>
Arm 23	T	-	-
SD1	<u>NT</u>	T	T
SD2	<u>NT</u>	-	<u>NT</u>
SD3	<u>NT</u>	<i>TI</i>	<u>NT</u>
SD4	<u>NT</u>	<i>TI</i>	<u>NT</u>
SD5	<u>NT</u>	<i>TIA</i>	T
P1	<u>NT</u>	<u>NT</u>	<u>NT</u>
P2	<u>NT</u>	T	T
P3	<i>IT</i>	T	<i>TI</i>
P4	<i>IT</i>	T	<i>TI</i>
P5	<u>NT</u>	T	T

NT= NÃO TÓXICA
T = TÓXICA
IT = INDÍCIO DE TOXICIDADE¹
TIA = TOXICIDADE INFLUENCIADA PELA AMONIA
TI = TOXICIDADE INCERTA²

¹ Estatisticamente a toxicidade encontra-se no limiar entre tóxica e não tóxica.

² Falso positivo quando comparado ao controle devido a outros parâmetros.

5.2.6 Sítio de referência para a região estuarina de Santos/São Vicente

Já houve um tempo em que a qualidade de sedimentos era avaliada simplesmente pela observação dos valores das concentrações de diferentes contaminantes individuais, mas o grande problema era se saber se esses valores eram altos ou baixos e se os mesmos representavam algum efeito biológico adverso ou não. Por esta razão é que os supracitados VGQSs ganharam notoriedade, pois são extremamente práticos para serem aplicados. Mas, como exposto, há uma série de problemas na aplicação desses valores numéricos de concentração de contaminantes. Por isso é que valores de referência ou de concentração de base ou background a serem discutidos nesta parte da tese têm também grande importância na avaliação da qualidade de sedimentos.

Importante também é se conceituar e diferenciar poluente e contaminante. Poluente é uma substância presente em concentração maior que a natural como resultado da atividade humana e tendo um efeito detrimental sobre o ambiente ou sobre alguma coisa de valor no ambiente. Um contaminante é algo que causa um desvio na composição normal de um dado ambiente (MANAHAN, 1984). As substâncias químicas encontradas no ambiente podem ser de fontes naturais ou antropogênicas. As substâncias que ocorrem naturalmente estão em formas que não foram influenciadas pela atividade humana. As substâncias antropogênicas são substâncias, tanto naturais como sintéticas, presentes no ambiente como um resultado das atividades humanas. Metais assim como compostos orgânicos naturais podem estar presentes naturalmente em concentrações basais (“*background*”) em espécies ou formas que não representam risco para a vida aquática, enquanto que compostos orgânicos sintéticos não existem naturalmente, embora sua presença em concentrações baixas não signifique efetivamente risco ao meio ambiente (USEPA 2003; 2005; 2007).

Sabe-se que em estudos onde se procura identificar a toxicidade de sedimentos, um sítio de referência é de fundamental importância, pois os valores encontrados no sítio de estudo, além de serem comparados aos VGQs, devem ser comparados também a valores basais de referência (“*background*” ou “*benchmarks*” como têm sido chamados muito recentemente; USEPA, 1998a) os quais mostram as condições originais do local de estudo. A área ou local onde as amostras para referência (ou '*background*') devem ser coletadas para comparação com o sítio de estudo deve ter, possivelmente, as mesmas características físicas, químicas, geológicas e biológicas que as do sítio de estudo, mas que não esteja afetada por atividades humanas ou apresente o mínimo destas interferências. Muitos sítios de estudo, por serem localizados em regiões urbanas ou industrializadas, ou ainda, muito próximos a estas áreas, têm dificultada a identificação dos sítios referência devido a múltiplas ações antrópicas.

A região do Porto de Santos, além de ser uma região altamente povoada e industrializada, apresenta condições estuarinas, que tipicamente, associa-se também, a fortes variabilidades nas condições físicas e químicas da água e do sedimento. Segundo ADAMS et al. (2005), estuários e portos apresentam propriedades sedimentológicas, de salinidade, temperatura e outras condições de habitat tais como turbidez elevada ou regimes de circulação que variam muito e podem confundir na identificação das condições originais do local.

Com relação ao estabelecimento de valores de referência, este projeto empregou dados de estudos progressos da literatura (LUIZ-SILVA et al., 2006), bem como, levantou outros na área de estudo em questão. A partir dos dados levantados por estes autores, valores basais (ou de '*background*' geoquímico) de metais no estuário da região de Santos/São Vicente/Cubatão foram levantados a partir de 15 sítios amostrais onde testemunhos e sedimentos superficiais coletados nos rios Morrão, Cubatão, Cascalho, Casqueiro, Capivari e Pedreira e no largo do Caneu (canal de Piaçaguera), onde fica uma companhia

siderúrgica, uma refinaria de petróleo e outras empresas químicas e de fertilizantes. No caso dos testemunhos coletados por LUIZ-SILVA et al. (2006) os resultados apresentados permitiram verificar camadas abaixo das quais os sedimentos correspondem ao período pré-industrial. Os dados de '*background*' relatados por estes autores encontram-se na Tabela 22, mostrando valores basais para os elementos estudados neste trabalho.

LUIZ-SILVA et al. (2006) analisaram, além dos valores de referência, anomalias nas distribuições de metais e fontes e transporte de sedimentos no estuário. Esses autores observaram que o Hg foi o metal que apresentou a maior dispersão nos sedimentos do estuário, provavelmente influenciada por origens difusas, com valores mais significativos no Rio Cubatão. Os demais elementos apresentaram maiores concentrações, especialmente nos sedimentos do rio Morrão. Estes autores evidenciaram, ainda, a importância de análises sazonais para futuros monitoramentos da qualidade dos sedimentos do sistema estuarino estudado. Investigações futuras de metais geoquimicamente anômalos, como Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb e Zn, são altamente recomendáveis para se conhecer mais quanto ao risco à biota.

MARTINS (2005) analisou compostos orgânicos (PAH e *n*-alcanos) em testemunhos de até 2,4 metros, coletados no sistema estuarino de Santos e São Vicente relacionando os mesmos com marcos histórico da região. Este autor notou que abaixo dos 20 cm, aproximadamente, em sedimentos do Rio Casqueiro, a distribuição de PAH totais é uniforme, com média de 5,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$, sendo esse um possível valor basal para a região. Esta profundidade representa, aproximadamente, o período dos anos 60, quando foi instalada a maior parte das empresas do polo industrial de Cubatão. Cabe salientar que este ponto específico apresenta baixa taxa de assoreamento. Em outros pontos do estuário coletados por este autor, este período está representado em profundidades maiores, cerca de 70 a 90 cm, e que os testemunhos coletados no

presente trabalho representam sedimentos recentemente depositados e que são retirados na atividade de dragagem.

Como acima salientado, o presente estudo realizou também a coleta de sedimentos para se obterem valores de referência através de amostragens em pontos do estuário potencialmente livres de contaminação. Foram coletados sedimentos em oito pontos de amostragens: cinco tributários do sistema estuarino (possíveis sítios de referência que compreendiam os rios Piaçabuçu, Mariana, Santana, Quilombo e Diana) e três estações formando uma transecção no Canal de Piaçaguera (local sabidamente impactado usado a título de comparação). Os pontos estão representados na Figura 15.



FIGURA 15. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, com as estações de amostragem: (1) Rio Piaçabuçu; (2) Rio Mariana; (3) Rio Santana; (4) margem direita, (5) meio e (6) margem esquerda do Canal Piaçaguera; (7) Rio Quilombo e (8) Rio Diana. Créditos da imagem:

<http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.br/sp/index.htm>.

Com os sedimentos coletados foram realizadas avaliações das concentrações de metais e de compostos orgânicos e realizados testes de toxicidade crônica nos sedimentos utilizando copépodo *Nitocra sp* (LOTUFO & ABESSA, 2002) e de toxicidade aguda usando o anfípodo *Tiburonella viscana* (MELO & ABESSA, 2002).

Os valores de metais encontrados podem ser vistos na Tabela 22 e os de orgânicos (PAH e PCB) na Tabela 23. Pôde-se observar que os valores de metais no rio Diana (ponto 8) são muito baixos, menores que os dos demais pontos de amostragem e próximos ou até inferiores aos valores relatados por LUIZ-SILVA et al. (op cited).

Os valores de PAH individuais e totais e PCB totais nestes pontos de coleta são apresentados na Tabela 23. Os valores encontrados por este trabalho são mais altos que aqueles apresentados por MARTINS (op cited), sendo que os pontos 2 e 3 foram os que apresentaram valores mais próximos de $5,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ (32 e $27 \mu\text{g kg}^{-1}$ respectivamente) de PAH totais.

Não existem estudos a respeito de valores basais para PCB, porém, este trabalho documenta que na maioria das amostras coletadas estes compostos estiveram ausentes (Tabela 23).

Os testes toxicológicos indicaram que, com exceção dos sedimentos da estação 8 – rio Diana, os demais apresentaram toxicidade crônica e/ou aguda (Tabela 24).

A avaliação relacionada à escolha de um sítio de referência dentro do estuário de Santos/São Vicente recai sobre o sedimento do rio Diana (ponto 8). Embora os teores de PAH totais dos sedimentos deste ponto amostral tenham sido mais elevados que em outros locais do estuário, o mesmo apresentou baixa concentração de metais e PCB, sendo ainda o único ponto que não apresentou toxicidade com os organismos empregados neste estudo.

Embora comparações das concentrações de 'background' sejam importantes em todos os estudos, estes, poucas vezes fornecem uma boa

indicação de onde efeitos adversos podem ocorrer exceto em casos onde haja uma contaminação muito grande (BURTON, 2002). Além disso, um sedimento referência pode ter eventualmente alguns níveis de compostos acima daqueles encontrados na vizinhança, porém os níveis não podem ser altos e, de preferência, nem ultrapassar os valores de ERM/PEL (UMBUZEIRO, comunicação pessoal).

Desta forma, assume-se aqui que, mesmo o ponto amostral nº 8 do rio Diana tendo violado ERL para Hg e tendo apresentado uma concentração mais alta de PAH totais comparado a outros pontos, e como os sedimentos deste ponto não se apresentaram tóxicos nos testes de toxicidade, este sítio amostral pode ser considerado como sítio de referência, principalmente para ensaios toxicológicos.

TABELA 22. Concentrações de metais nos sítios coletados para verificar a existência de um sítio de referência dentro do estuário, comparados a LUIZ-SILVA et al. (2006). Valores em *itálico* violam nível 1 da CONAMA 344/04 e valores em **negrito** violam nível 2 desta resolução. Concentração (mg kg⁻¹). (P1) Rio Piaçabuçu; (P2) Rio Mariana; (P3) Rio Santana; (P4) margem direita, (P5) meio e (P6) margem esquerda do Canal Piaçaguera; (P7) Rio Quilombo e (P8) Rio Diana

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	L.Silva ¹
Ag	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,04
As	7,40	6,42± 0,106	7,30	7,55	8,02± 0,177	8,92± 0,672	9,20	2,48± 0,035	13,00
Cd	< 0,02	< 0,02	0,08	0,07	0,09± 0,011	< 0,02	0,28	< 0,02	0,11
Cr	28,85	19,08± 0,177	34,85	45,10	41,68± 2,793	29,75± 0,636	53,00	9,00± 0,071	31,00
Cu	8,90	2,9± 0,07	16,10	22,80	25,8± 2,05	13,9± 1,20	28,70	2,20	14,00
Hg	0,242± 0,031	0,585± 0,018	0,242± 0,103	0,794± 0,624	0,518± 0,235	0,775± 0,558	0,558± 0,216	0,173± 0,013	0,12
Ni	10,1	8,0± 0,78	17,3	23,1	19,9± 0,04	14,3± 0,35	26,7	3,8± 0,81	14,00
Pb	23,0	< 5,0	27,0	31,5	28,0± 3,54	20,2± 0,35	63,0	< 5,0	15,00
Se	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	-
Zn	57,5	27,3± 0,53	93,0	110,0	118,8± 6,72	61,0± 3,54	189,5	18,7± 0,28	51,00

¹LUIZ-SILVA et al. (2006)

TABELA 23. Concentrações de PAH e PCB nos pontos de amostragem para referência. Concentrações em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

	P1	P2	P2 R	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P8 R
Naftaleno	< 0,3	< 0,3	2,5	1,2	7,0	13,1	0,9	2,7	4,9	6,1
Acenaftileno	1,8	1,4	1,6	1,0	29,6	7,1	1,6	4,2	3,9	17,6
Acenafteno	1,2	1,2	1,2	0,7	12,5	7,2	5,1	1,5	3,5	19,4
Fluoreno	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	13,8	8,4	< 0,3	3,6	5,8	23,1
Fenantreno	4,4	2,3	2,8	2,2	106,4	28,4	4,6	7,2	18,0	27,7
Antraceno	3,4	1,3	1,8	1,5	104,5	18,7	3,3	5,4	15,9	26,8
Fluoranteno	11,4	5,0	8,3	5,0	2264,9	123,3	34,0	32,7	27,6	15,9
Pireno	10,5	5,0	8,8	6,6	2166,2	195,2	49,1	125,5	29,7	17,0
Benzo[a]antraceno	4,9	2,6	3,0	2,8	505,6	50,6	16,0	30,5	13,4	5,6
Criseno	6,5	1,0	1,2	1,7	551,3	61,1	16,5	21,4	13,7	3,0
Benzo[b]fluoranteno	4,5	1,9	4,8	2,0	431,6	56,7	18,7	32,5	12,3	12,2
Benzo[a]pireno	5,7	1,5	2,1	2,3	475,7	60,7	18,9	36,1	12,1	6,0
Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,3	0,9	0,8	0,0	81,9	12,7	4,4	7,8	4,0	2,9
Dibenzo[a,h]antraceno	< 0,3	1,0	0,0	0,0	22,9	3,9	1,4	1,9	3,1	2,0
Benzo[ghi]perileno	0,9	0,0	0,5	0,6	67,3	11,4	3,8	6,8	3,2	1,4
Soma PAH Totais	56,6	25,0	39,6	27,6	6841,0	658,4	178,4	319,9	171,0	186,6
Soma PCB Totais	1,0	< 0,3	0,25	< 0,3	1,28	2,06	1,13	< 0,3	< 0,3	< 0,3

TABELA 24. Toxicidade aguda e crônica nos sedimentos coletados para identificar possível sítio de referência. Testes realizados por PERINA & ABESSA (2006) e PERINA (2006).

Amostra	Toxicidade	
	Verão	Inverno
Rio Piaçabuçu	Crônica	Crônica
Rio Mariana	Crônica	<i>Aguda</i>
Rio Santana (ou Branco)	Crônica	Crônica
Piaçaguera (Margem Esq.)	<i>Aguda</i>	<i>Aguda</i>
Piaçaguera (Meio)	Crônica	<i>Aguda</i>
Piaçaguera (Margem Dir.)	<i>Aguda</i>	<i>Aguda</i>
Rio Quilombo	Crônica	Crônica
Rio Diana	<u>Não Tóxica</u>	<u>Não Tóxica</u>

5.2.7 Avaliação dos sedimentos da área de dragagem para o aprofundamento/alargamento do canal e em áreas de expansão portuária

A título de complementação para verificar um possível futuro licenciamento ambiental de obra de aprofundamento/alargamento do canal portuário e construção/expansão de terminais portuários, outros quatro pontos foram amostrados e analisados neste trabalho. Um localizado próximo à praia de Santa Cruz dos Navegantes, na saída do porto para a Baía de Santos (SCN); um ponto próximo a Ilha Barnabé (IB); um ponto próximo a Via Férrea, na entrada do Canal de Bertioga (VF); e outro próximo ao mangue da Dow Química (DQ). A Figura 16 mostra os pontos de amostragem desta avaliação.



Figura 16. Locais de coleta para avaliação do sedimento para dragagens futuras. Ilha Barnabé (IB); Via Férrea, (VF); e Dow Química (DQ); Santa Cruz dos Navegantes (SCN).

As amostras de Santa Cruz dos Navegantes, da Ilha Barnabé, da Via Férrea e da Dow Química mostraram toxicidade com o anfípodo *T. viscana*, enquanto testes com o ouriço *L. variegatus*, mostraram que a água intersticial foi considerada tóxica na amostra da Ilha Barnabé, da Dow Química e de Nossa Senhora dos Navegantes, sendo que apenas a amostra da Via Férrea não apresentou toxicidade. Nos testes com os elutriatos, os sedimentos da Via Férrea apresentaram indícios de toxicidade, enquanto os da I. Barnabé e da Dow Química foram considerados tóxicos; já a amostra de sedimento de N. S. Dos Navegantes apresentou toxicidade incerta, já que havia altos níveis de NH₃ na amostra. Com relação aos contaminantes, essas amostras apresentaram valores relativamente altos de concentração para mercúrio (todos os quatro pontos violam nível 1 da CONAMA 344/04), assim como para As e dibenzo(a,h)antraceno na Ilha Barnabé que também violaram este índice. Os valores das concentrações destes pontos estão representados na Tabela 25.

TABELA 25. Concentrações de metais, PAH e PCB em amostras de sedimentos coletadas próximas à Dow Química, Ilha Barnabé, N.S. dos Navegantes e Via Férrea. Concentrações dos metais em mg kg⁻¹ e dos PAH e PCB em µg kg⁻¹. Valores em itálico violam nível 1 da Resolução CONAMA No. 344/04.

Contaminantes	Dow Química	Ilha Barnabé	N. S. Navegantes	Via Férrea
As	2,5	7,5	2,2	5,4
Cd	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Cr	8,1	26,8	6,0	19,4
Cu	< 1,0	7,8	< 1,0	9,0
Hg	0,2	0,3	0,3	0,3
Ni	< 2,5	12,7	< 2,5	7,9
Pb	17,0	16,0	< 5,0	21,5
Zn	24,6	137,5	9,1	52,0
PAH Totais	90,9	529,2	32,8	84,3
PCB Totais	1,6	0,6	< 0,3	1,4

Interpretando esses resultados e fazendo uma análise crítica dos processos de expansão portuária, observa-se que todos os sedimentos encontram-se contaminados por Hg e, os da ilha Barnabé em especial, apresentam concentrações altas do semimetal As e PAH totais. Sabe-se que pelo projeto de construção dos terminais Barnabé-Bagres e da Embraport (Empresa Brasileira de Terminais Portuários S.A.) prevê-se o aterro de duas grandes áreas de mangue o que irá causar sérios problemas ambientais à região, principalmente se estes aterros forem feitos com estes sedimentos contaminados devido a lixiviação dos mesmos, além de destriuir uma grande área de mangue. Além disso, mais impactos negativos devem ser causados à região devido ao projeto de aprofundamento e alargamento do canal onde um volume muito grande de sedimentos será gerado, uma vez que se pretende aprofundar o canal de 12m para 15m e alargá-lo de 220m para 250m. Esta última obra irá permitir a entrada e movimentação de navios de maior capacidade.

Na página do Porto de Santos na internet (www.portodesantos.com.br/pdz) é possível ver a magnitude destes empreendimentos através de figuras e animações que mostram onde estes terminais serão alocados. O terminal Barnabé-Bagres (Figura 17) ocupará uma área total de 6 milhões de m² e dobrará a movimentação do Porto de Santos, enquanto o terminal da Embraport (Figura 18) ocupará uma área de 500.000 m² e aumentará em 10% a movimentação de navios e cargas no Porto de Santos.

Segundo o Jornal A Tribuna de Santos de 18 de setembro de 2007, dos 40 hectares (400.000 m²) de manguezal que precisam ser desmatados para a construção deste terminal, 3 hectares (30.000 m²) já foram retirados. No presente momento, o Terminal Barnabé-Bagres e o aprofundamento do canal ainda estão sendo licenciados por órgãos competentes. É bom ressaltar que a construção do terminal da Embraport irá comprometer o uso do sedimento do rio Diana como sítio de referência.



FIGURA 17. Área referente ao Terminal Barnabé-Bagres mostrando a disposição do mesmo sobre área de mangue.



FIGURA 18. Área que será ocupada pelo terminal da Embraport, próximo à linha férrea e ao rio Diana.

5.3 Testes Estatísticos – Análise de Correlação e Análise Multivariada

Quando se investigam variações ambientais entre diferentes variáveis e condições, normalmente encontram-se não apenas diferenças muito grande entre elas, mas também uma dada consistência e previsibilidade destas. Segundo LEPS & SMILAUER (2003), a variação na composição destas variáveis pode estar relacionada a gradientes espaciais de fatores ambientais.

A vantagem do uso de métodos de análise multivariada na avaliação de dados ambientais com respeito à composição química é decompor uma estrutura de dados em componentes. Esta decomposição de um número grande de variáveis para um menor número de fatores ortogonais é feita por métodos tais como análise fatorial, análise hierárquica ou de 'cluster', análise por componentes principais (ACP) entre outras (SZEFER, 2003).

Ao avaliar os dados referentes a dragagem no canal do Porto de Santos coletados neste trabalho, do ponto de vista da análise multivariada ('*cluster*'), pode-se observar que os sedimentos da cisterna da draga, os sólidos totais suspensos (material em suspensão), assim como os da estação SD 1 no sítio de despejo, apresentam características muito semelhantes aos sedimentos originais coletados no canal do porto, no terminal da Alemoa (ver Figura 19). Pode-se observar, também, que há um agrupamento dos sedimentos coletados no entorno do sítio de disposição e área de influência da pluma de disposição (que apresentam baixas concentrações dos contaminantes estudados), dos demais sedimentos e das amostras de água, as quais estão totalmente separadas das demais. Observa-se que a estação P 4 encontra-se agrupada com os sedimentos de dentro da cisterna da draga, ou seja, possuindo as mesmas características destes e, conseqüentemente, dos sedimentos do Terminal da Alemoa. Uma possível explicação para isso é que no passado (de 1972 até 1996), este sítio foi utilizado como local de despejo de material dragado, conforme indicado por

LAMPARELLI et al. (2001). Outra possível explicação é que possa ter ocorrido um transporte de sedimentos do sítio de disposição por marés e correntes marítimas até esse local.

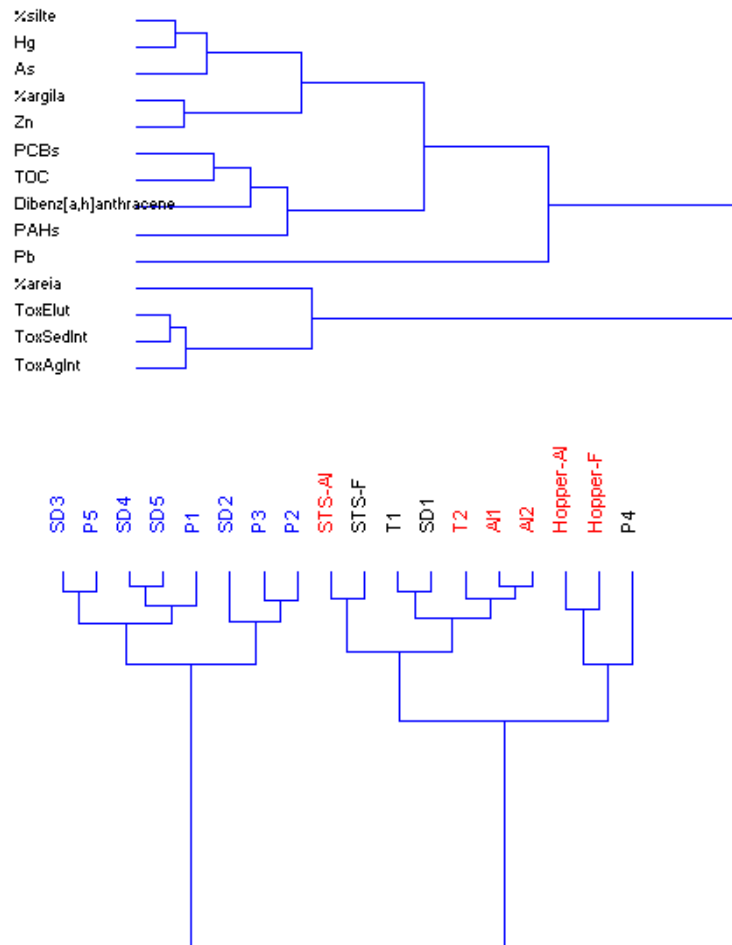


FIGURA 19. HCA – análise hierárquica ou de ‘cluster’ – com base nos dados de PAH presentes nos sedimentos superficiais do TECON, da Alemoa e do sítio de despejo e da cisterna da draga. Foi usada distância Euclidiana e agrupamento por pares. n = 18

Avaliando os dados gerados para o Porto de Santos com relação à análise por componentes principais (ACP; Figura 20), foi possível verificar o mesmo comportamento, que aquele mostrado pelo HCA, onde as amostras de pontos amostrais não impactadas (SD2 a 4, P1 a 3 e P5) estão posicionadas à direita na representação gráfica e as amostras do canal do porto (Alemoa e TECON), do sítio de disposição (SD1) e as da cisterna da draga (sedimento e material em suspensão), classificam-se à esquerda da mesma. A estação P4, ao se classificar fora destes dois grupos, mostrou-se um '*outlier*'. Postula-se que esta amostra represente um gradiente intermediário entre as variáveis químicas, possivelmente devido a mistura de sedimentos dragados recentemente depositados e sedimentos marinhos limpos, ou ainda, devido a resquícios de sedimentos portuários provenientes de dragagens anteriores que foram liberados fora do local demarcado para o sítio de disposição. Uma última hipótese diz respeito ao despejo de sedimentos dragados dos berços de atracação, uma vez que são retirados por dragas pequenas, sem monitoração por parte da CODESP.

Na ACP, uma informação importante a ser analisada é com relação aos eixos (componentes) usados na análise e quanto cada um representa os dados originais usados ('*scores*'). No caso do gráfico representado na Figura 20, a primeira componente representa 81,2% da informação total das variáveis ('*loadings*'), enquanto a componente 2 (eixo vertical) representa 7,1% dos dados.

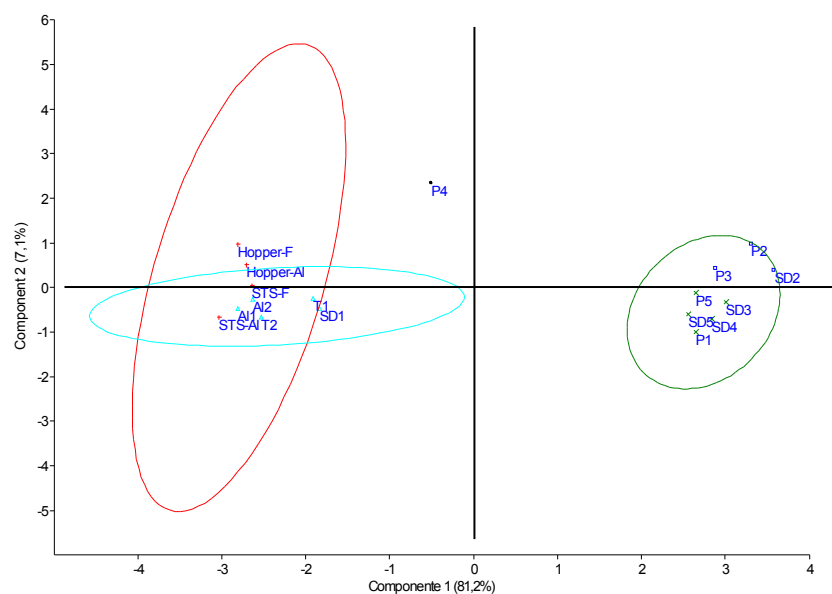


FIGURA 20. ACP – análise de componentes principais – realizado com os dados de PAH presentes nos sedimentos superficiais do TECON, da Alemoa e do sítio de despejo e da cisterna da draga.

Os valores ilustrados graficamente na Figura 21 são os chamados ‘loadings’. Os ‘loadings’ nada mais são que uma matriz de correlação onde se pode verificar quais as variáveis que têm maior peso em uma determinada componente. Pode-se perceber, então, que na componente 1, as concentrações de As, Hg, Pb, Zn, dibenzo[a,h]antraceno, PAH totais, PCB totais e o teor de argila, sofrem influências de fatores que estão mais fortemente influenciando esta componente. A componente 2 sofre influência positiva principalmente dos compostos orgânicos (dibenzo[a,h]antraceno, PAH totais, PCB totais e carbono orgânico total) e da toxicidade na água intersticial e no elutriato (toxicidade crônica).

Na tentativa de se relacionar ou até mesmo de identificar estes fatores com variáveis ambientais, postula-se que a componente 1 é influenciada principalmente por fontes antropogênicas ligadas ao aporte de metais que podem ser tanto pontuais como difusas, influenciadas pela hidrodinâmica do estuário e

pelo aporte e deposição de material fino (principalmente argila). A componente 2 está associada ao aporte, também antropogênico, de contaminantes orgânicos que podem estar associados às atividades portuárias, industriais e de refino de petróleo na região.

O coeficiente de correlação de Pearson (r) mede o vigor ou força da relação linear entre duas ou mais variáveis. Uma associação linear implica que, conforme uma variável aumenta, as demais aumentam ou diminuem linearmente. Valores de coeficiente de correlação próximos a +1 (correlação positiva) implicam que se uma variável aumenta, ocorre um aumento linear nas demais. Por outro lado, se o coeficiente de correlação é próximo a -1 implica que se uma variável aumenta, as demais diminuem linearmente. Valores próximos a 0 implicam correlação muito baixa entre as variáveis. Quando os dados são verdadeiramente independentes, a correlação entre eles apontam para 0 (note, no entanto, que uma correlação próxima ou igual a 0 não necessariamente implica independência).

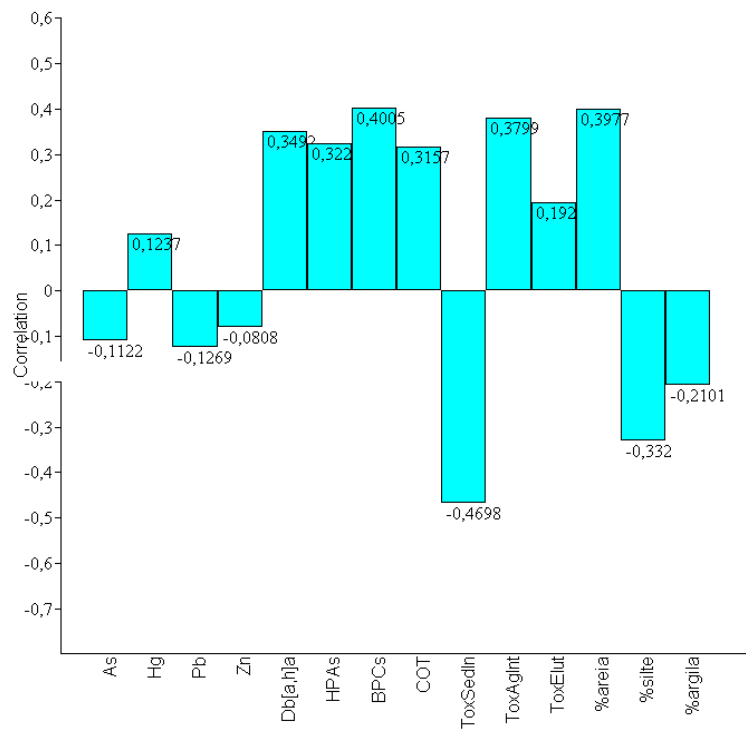
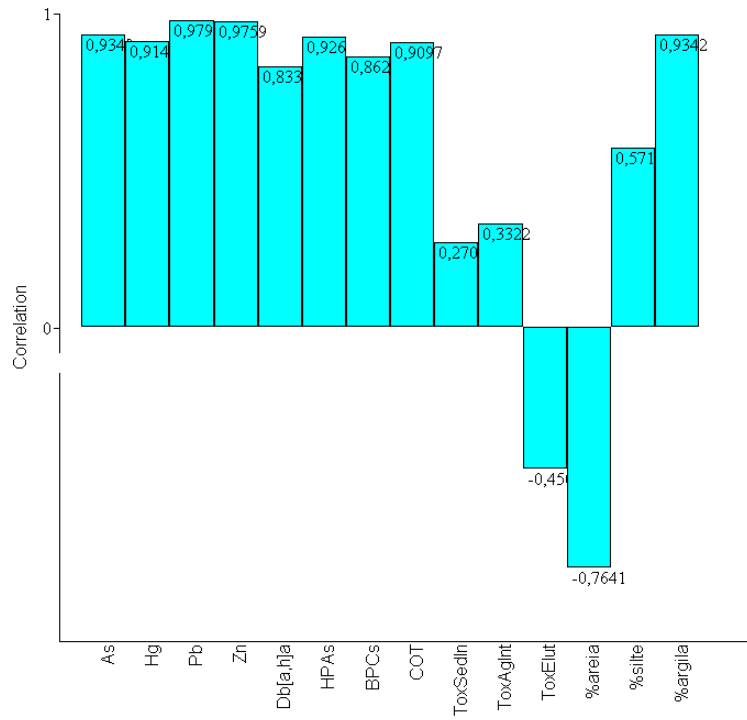


FIGURA 21. Representação gráfica dos ‘loadings’ das componentes 1 e 2 utilizados nesta análise.

Através da Tabela 26 pode-se verificar a relação entre alguns metais/semimetal (As, Hg, Pb e Zn), dibenzo(a,h)antraceno, PAH totais e PCB totais entre eles e com a toxicidade e granulometria (teores de areia, silte e argila). Como foi explicado anteriormente, correlações próximas a 1 representam correlação positiva, próximas a -1 representam correlação negativa e valores próximos a zero podem indicar baixa correlação, embora isso não indique que as amostras sejam independentes.

A partir das observações das análises de correlação comparadas com a ACP, pode-se observar que os metais tem forte correlação com sedimentos finos, principalmente argila, e que os compostos orgânicos tem uma correlação direta com o carbono orgânico total (COT).

Uma aplicação da análise multivariada (ACP) pode ser vista em CESAR et al. (2006) onde estes autores fazem uma reclassificação de VGQSs para o Porto de Santos de acordo com valores numéricos encontrados na região do estuário de Santos, embora este estudo apresente um pequeno n amostral, sendo pouco significativo frente ao extenso banco de dados americano e canadense usados para gerar os VGQSs tradicionais. De acordo com esses autores, os novos valores (69,0 mg kg⁻¹ para Cu, 17,4 mg kg⁻¹ para Pb, 73,3 mg kg⁻¹ para Zn, 0,5 mg kg⁻¹ para PAH totais e 0,9 g kg⁻¹ para PCB totais) passariam a ser mais restritivos que aqueles efetivamente utilizados na Resolução CONAMA N° 344/04. Esta técnica, porém, somente poderia ser viável se compreendesse um banco de dados maior.

TABELA 26. Correlação de Pearson (r) entre as variáveis utilizadas nesta análise. $n = 18$

	As	Hg	Pb	Zn	Db[a,h] ant	PAH	PCB	COT	Tox SedInt	Tox AgInt	Tox Elut	% areia	% silte	% argila
As	-													
Hg	0,83	-												
Pb	0,92	0,87	-											
Zn	0,94	0,91	0,97	-										
Db[a,h]ant	0,74	0,78	0,76	0,76	-									
PAH	0,84	0,95	0,85	0,89	0,87	-								
PCB	0,71	0,81	0,78	0,77	0,84	0,90	-							
COT	0,81	0,84	0,86	0,87	0,81	0,94	0,91	-						
ToxSed Int	0,41	0,25	0,33	0,33	0,17	0,15	-0,07	0,02	-					
ToxAg Int	0,37	0,33	0,22	0,28	0,27	0,45	0,45	0,4	-0,25	-				
ToxElut	-0,5	-0,26	-0,51	-0,43	-0,34	-0,3	-0,28	-0,34	-0,44	-0,09	-			
%areia	-0,71	-0,69	-0,73	-0,72	-0,55	-0,61	-0,58	-0,55	-0,27	-0,17	0,22	-		
%silte	0,53	0,56	0,56	0,63	0,45	0,47	0,35	0,44	0,28	-0,15	-0,04	-0,7	-	
%argila	0,96	0,79	0,93	0,94	0,66	0,79	0,71	0,78	0,35	0,44	-0,54	-0,76	0,49	-

3.4 Análise Integrada e Hierárquica da Qualidade de Sedimentos

Para definição da qualidade dos sedimentos em classes devem ser consideradas as diferentes linhas de evidências levantadas e a intensidade/natureza de suas respostas. As principais linhas de evidências levam em conta determinações físicas, análises químicas, avaliações das comunidades bentônicas e testes de toxicidade. Isto é feito numa segunda etapa com a avaliação de dados pretéritos e de alguns dados coletados no levantamento inicial da avaliação (MOZETO et al., 2006). Segundo esses autores, uma última etapa compreende atividades de investigação mais detalhada onde deve ser priorizada a avaliação da abrangência da contaminação ou área de influência da contaminação do ambiente em estudo e de suas possíveis causas. Análises químicas adicionais do sedimento, da água da interface sedimento-coluna d'água e intersticial dos sedimentos, testes ecotoxicológicos com maior número de organismos-teste e avaliação de deformidades em invertebrados bentônicos e/ou peixes, bem como outros testes ecotoxicológicos podem e devem ser realizados quando julgados pertinentes.

Segundo a proposta de MOZETO et al. (2006), as atividades desta etapa de estudos devem contribuir para o esclarecimento da rota de contaminação dessas espécies químicas e seu potencial de biodisponibilidade e de toxicidade e compreendem (a) Análises químicas de sedimentos (metais totais, metais simultaneamente extraídos (SEM) e sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS)) e metais dissolvidos nas águas intersticiais anaerobiamente extraídas bem como o detalhamento dos grupos dos organoclorados, ftalatos, fenóis, PAH etc.; (b) dinâmica do ambiente (descrição do perfil térmico, de oxigênio dissolvido, E_H , pH, concentrações e elementos e substâncias quelantes (sulfetos, óxidos de Fe e Mn, carbono orgânico) da coluna d'água, especialmente da interface sedimento-água, e determinação dos fluxos de contaminantes e nutrientes na interface sedimento-coluna d'água, com ênfase

nos íons amônio; (c) análises biológicas (testes de toxicidade com outros organismos; teste de mutagenicidade; testes com biomarcadores; deformidades em peixes e bentos; determinação das concentrações de contaminantes em tecidos animais (ie., bioconcentração e biomagnificação em peixes e invertebrados bentônicos) e, avaliação da bioturbação/bioirrigação no ambiente.

Os sedimentos são classificados, segundo o modelo acima descrito (MOZETO et al., 2006), de acordo com a qualidade, em classes que vão de 'A' (ótima) até 'E' (péssima, ou altamente degradada), passando pelas classes 'B' (boa), 'C' (regular) ou 'D' (ruim). Essa classificação é feita com base na avaliação geral das linhas de evidências. Na aplicação do supra-referido modelo ao caso dos sedimentos do Canal do Porto de Santos, as linhas de evidências analisadas foram as violações nos níveis 1 e 2 da CONAMA 344/04 (referentes a ERL e ERM), toxicidade com *L. variegatus* e com *T. viscana* e o potencial estimado para biodisponibilidade de metais e de compostos orgânicos. A Tabela 27 apresenta uma matriz de classificação dos sedimentos coletados do canal do Porto de Santos. Nota-se uma qualidade ruim destes sedimentos amostrados no Terminal de Contêineres e no Terminal da Alemoa, sendo os mesmos classificados como classe 'D'. Da mesma forma, os sedimentos da cisterna da draga, que são os mesmos do Terminal da Alemoa no canal do Porto, também apresentam-se ruins (classe 'D') (Tabela 28), assim como os do sítio de disposição (SD1, Tabela 29, coluna 1). Os sedimentos do entorno do sítio de disposição e da área de abrangência da pluma de dispersão (SD2 a 5 e P1 a P3 e P5) apresentam melhor qualidade, sendo que o sedimento da estação P4, próxima à Ponta da Munduba apresenta qualidade um pouco pior que as demais (Tabelas 29 e 30). A Figura 22 apresenta graficamente estes resultados, evidenciando os locais cujo sedimento encontra-se mais ou menos contaminado de acordo com a sua classificação.

TABELA 27. Matriz de classificação dos sedimentos do canal do Porto de Santos segundo esquema de avaliação integrada e hierárquica de qualidade de sedimentos (AIHQ). AI – água intersticial, El – elutriado, T – tóxico, NT – não tóxico, TI – toxicidade incerta, nr – não realizado.

Locais estudados	Alemao 1	Alemao 2	TECON 1	TECON 2	Alemao Microcosmos
Química dos sedimentos					
No. Violações de ERL	3	3	3	3	2
No. Violações de ERM	1	1	0	0	0
Toxicidade- <i>T. viscana</i>	NT	NT	NT	NT	NT
Toxicidade- <i>L. variegatus</i> - AI	T	T	T	T	nr
Toxicidade- <i>L. variegatus</i> - El	T	NT	TI	NT	nr
Potencial estimado para bioacumulação e biomagnificação - metais	Possível	Possível	Possível	Possível	Possível
Potencial estimado para bioacumulação e biomagnificação - compostos orgânicos	Possível	Possível	Possível	Possível	Significativo
Avaliação global (segundo todas as linhas de evidências empregadas)	Efeitos adversos significativos	Efeitos adversos significativos	Efeitos adversos significativos	Efeitos adversos significativos	Efeitos adversos significativos
Classificação do sedimento	D	D	D	D	D

TABELA 28. Matriz de classificação dos sedimentos do canal do Porto de Santos presentes na cisterna da draga segundo esquema de avaliação integrada e hierárquica de qualidade de sedimentos (AIHQS). AI – água intersticial, El – elutriato, T – tóxico, NT – não tóxico, TI – toxicidade incerta, nr – não realizado.

Locais estudados	Cisterna da draga - Alemoa	Cisterna da draga - Forte	Sólidos Totais Suspensos - Alemoa	Sólidos Totais Suspensos - Alemoa
Química dos sedimentos				
No. Violações de ERL	3	3	3	3
No. Violações de ERM	1	1	1	1
Toxicidade- <i>T. viscana</i>	NT	nr	nr	nr
Toxicidade- <i>L. variegatus</i> - AI	T	nr	nr	nr
Toxicidade- <i>L. variegatus</i> - El	T	nr	nr	nr
Potencial estimado para bioacumulação e biomagnificação - metais	Possível	Possível	Possível	Possível
Potencial estimado para bioacumulação e biomagnificação - compostos orgânicos	Possível	Possível	Possível	Possível
Avaliação global (segundo todas as linhas de evidências empregadas)	Efeitos adversos significativos	Efeitos adversos significativos	Efeitos adversos significativos	Efeitos adversos significativos
Classificação do sedimento	D	D	D	D

TABELA 29. Matriz de classificação dos sedimentos do sítio de disposição do material dragado do canal do Porto de Santos e do entorno do mesmo segundo esquema de avaliação integrada e hierárquica de qualidade de sedimentos (AIHQs). AI – água intersticial, El – elutriado, T – tóxico, NT – não tóxico, TI – toxicidade incerta, nr – não realizado.

Locais estudados	SD 1	SD 2	SD 3	SD 4	SD 5
Química dos sedimentos					
No. Violações de ERL	3	0	0	0	0
No. Violações de ERM	1	0	0	0	0
Toxicidade- <i>T. viscana</i>	NT	NT	NT	NT	NT
Toxicidade- <i>L. variegatus</i> - AI	T	NT	NT	NT	TI
Toxicidade- <i>L. variegatus</i> - El	T	T	T	T	T
Potencial estimado para bioacumulação e biomagnificação - metais	Improvável	Improvável/ Incerto	Improvável/ Incerto	Improvável	Incerto
Potencial estimado para bioacumulação e biomagnificação - compostos orgânicos	Improvável	Improvável	Improvável	Improvável	Improvável
Avaliação global (segundo todas as linhas de evidências empregadas)	Efeitos adversos significativos	Efeitos adversos não significativos	Efeitos adversos não significativos	Efeitos adversos não significativos	Efeitos adversos não significativos
Classificação do sedimento	D	B	B	B	B

TABELA 30. Matriz de classificação dos sedimentos da área de influência da pluma de dispersão dos sedimentos dispostos no sítio de despejo da lama dragado do canal do Porto de Santos segundo esquema de avaliação integrada e hierárquica de qualidade de sedimentos (AIHQs). AI – água intersticial, El – elutriato, T – tóxico, NT – não tóxico, TI – toxicidade incerta, nr – não realizado.

Locais estudados	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5
Química dos sedimentos					
No. Violações de ERL	0	0	0	1	0
No. Violações de ERM	0	0	0	0	0
Toxicidade- <i>T. viscana</i>	NT	NT	TI	TI	NT
Toxicidade- <i>L. variegatus</i> -AI	NT	T	T	T	T
Toxicidade- <i>L. variegatus</i> - El	NT	T	TI	TI	T
Potencial estimado para bioacumulação e biomagnificação - metais	Improvável/ Incerto	Improvável/ Incerto	Improvável/ Incerto	Incerto	Improvável/ Incerto
Potencial estimado para bioacumulação e biomagnificação - compostos orgânicos	Improvável	Improvável	Improvável	Incerto/ Improvável	Improvável
Avaliação global (segundo todas as linhas de evidências empregadas)	Efeitos adversos significativos	Efeitos adversos não significativos	Efeitos adversos não significativos	Efeitos adversos não significativos	Efeitos adversos não significativos
Classificação do sedimento	B	B	B	C	B

Esta classificação mostra que os sedimentos do canal dragado do Porto de Santos apresentam-se impactados negativamente e que sua disposição no mar pode dispersar os contaminantes para outras regiões ao longo da costa ou, dependendo das correntes marítimas, fazer com que os mesmos se acumulem próximo à Ponta da Munduba, na baía de Santos pelo que pôde ser constatado pela ACP anteriormente apresentada. De acordo com essa classificação aqui apresentada, e com a avaliação da Resolução CONAMA N° 344/04 (ver adiante), estes sedimentos encontram-se impróprios para serem dragados com fins de serem dispostos no mar, como tem sido feito na atual atividade de dragagem do Porto de Santos.

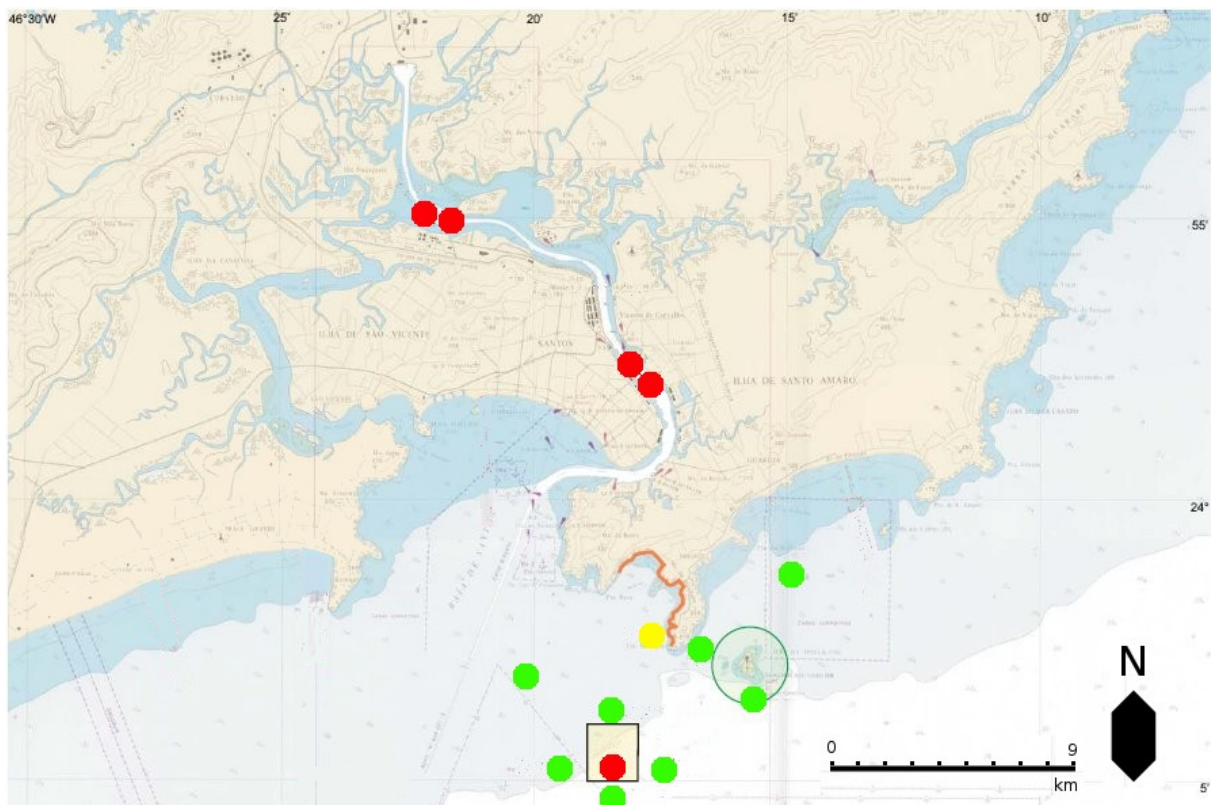


FIGURA 22. Classificação dos sedimentos conforme a qualidade. Pontos vermelhos no Terminal da Alemoa, de Containeres e no sítio de disposição representam sedimentos classe D, contaminados. Ponto amarelo próximo à Ponta da Munduba representa sedimento classe C, moderadamente contaminados. Pontos verdes no entorno do sítio de disposição e área de influência da pluma de dispersão representam sedimentos classe B, não contaminados.

6. EXPERIMENTOS COM MICROCOSMOS

Nos experimentos desenvolvidos com microcosmos realizaram-se procedimentos para se avaliar os possíveis efeitos da oxidação sobre a biodisponibilidade de contaminantes, numa tentativa de se mimetizar processos ocorridos durante a dragagem e transporte dos materiais dragados até o local de disposição no mar.

O experimento de oxidação mostrou que no teste de duas horas ocorreu uma variação no potencial redox do sedimento (inicial de 14mV antes da agitação e final de -87mV após a agitação) enquanto o potencial redox da água variou pouco (inicial de 40mV e final de 53mV), assim como o pH (inicial de 7,6 e final de 7,4). Isso mostra que houve uma oxidação do sedimento, o que seria esperado no processo de sucção pela draga, provando que, evidentemente, ocorre re-aeração do sedimento.

A montagem dos experimentos de microcosmos seguiu com a medição dos dados físico-químicos iniciais para cada experimento e com a desmontagem dos mesmos após o prazo respectivo (10, 20 e 30 dias). Os dados de pH e E_H da água e E_H dos sedimentos podem ser vistos na Tabela 31 onde se observa que os sedimentos tornaram-se cada vez mais reduzidos com o passar do tempo. Nota-se que o potencial redox da água é inversamente proporcional ao do sedimento e também que, conforme o potencial redox aumenta, o pH diminui.

Ao término de cada experimento, os microcosmos com e sem as membranas SPMDs foram desmontados e os sedimentos para análise de compostos orgânicos foram preservados em *freezer* a -20°C para posterior extração, 'clean-up' e determinação analítica. As águas para metais foram preservadas com ácido nítrico e os sedimentos foram colocados em estufa para secagem e posterior extração. A análise dos mesmos mostrou que embora tivesse havido alterações nos parâmetros físico-químicos (pH e E_H), não houve

alterações nas concentrações de metais, tanto na água como nos sedimentos (Tabelas 32 e 33).

Com o intuito de caracterizar quimicamente os sedimentos e água empegados nos experimentos com microcosmos, determinaram-se as concentrações iniciais de PAH na água (Tabela 34) e nos sedimentos (Tabela 35). Os resultados obtidos mostram uma diminuição nas concentrações de PAH nos sedimentos totais, enquanto que se detectou um aumento na concentração dos mesmos através das membranas SPMDs. Postula-se a partir destes dados que os compostos orgânicos (no caso, os PAH) se disponibilizaram dos sedimentos para a coluna d'água e se acumularam nas SPMDs, o que permite se postular que esses compostos podem ser adsorvidos e metabolizados pelos organismos aquáticos. Os resultados das bifenilas policloradas (PCB) nestas amostras não são aqui reportados, pois as mesmas não foram detectadas nem nos sedimentos totais nem através das membranas.

TABELA 31. Valores de pH e E_H (mV) das águas e E_H (mV) dos sedimentos dos experimentos de microcosmos com e sem as membranas SPMDs.

Sem as membranas SPMDs						
	Valores Iniciais			Valores Finais		
	pH ág.	E_H ág.	E_H sed.	pH ág.	E_H ág.	E_H sed.
10 A	7,6	43	21	8,5	13	-121
10 B	7,5	47	17	8,4	30	-130
20 A	7,6	44	19	7,5	160	-120
20 B	7,7	44	42	7,6	156	-151
30 A	7,4	48	26	8,1	156	-253
30 B	7,8	46	22	8,3	145	-259
Com as membranas SPMDs						
	Valores Iniciais			Valores Finais		
	pH ág.	E_H ág.	E_H sed.	pH ág.	E_H ág.	E_H sed.
10 A	7,5	45	31	7,8	41	-202
10 B	7,7	49	32	7,8	58	-185
20 A	7,5	46	18	6,5	203	-214
20 B	7,6	46	17	6,7	192	-203
30 A	7,7	42	19	7,6	180	-397
30 B	7,7	43	26	7,6	174	-374
BAL	7,7	51	-	7,4	194	-
RAD	7,6	50	-	7,2	163	-

TABELA 32. Concentrações de metais nas águas usadas nos experimentos de microcosmos após 10 dias, 20 dias e 30 dias. Concentrações em mg L⁻¹.

Amostra	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Água superficial	< 0,0050	0,0022	< 0,0010	< 0,050	< 0,0050	< 0,0002	< 0,0050	< 0,010	< 0,010	0,0170
Água fundo	< 0,0050	< 0,0020	< 0,0010	< 0,050	0,0190	< 0,0002	< 0,0050	< 0,010	< 0,010	0,0430
Água intersticial	< 0,0050	0,0052	< 0,0010	< 0,050	0,0100	< 0,0002	< 0,0050	< 0,010	< 0,010	< 0,002
Água intersticial(r)	< 0,0050	< 0,0020	< 0,0010	< 0,050	0,0053	< 0,0002	< 0,0050	< 0,010	< 0,010	0,0170
Água microcosmos 10d - a	< 0,0050	< 0,0020	< 0,0010	< 0,050	< 0,0050	< 0,0002	< 0,0050	< 0,010	< 0,010	0,0120
Água microcosmos 10d - b	< 0,0050	< 0,0020	< 0,0010	< 0,050	0,0071	< 0,0002	< 0,0050	< 0,010	< 0,010	< 0,002
Água microcosmos 20d - a	< 0,0050	0,0025	< 0,0010	< 0,050	0,0069	< 0,0002	< 0,0050	< 0,010	< 0,010	< 0,002
Água microcosmos 20d - b	< 0,0050	< 0,0020	< 0,0010	< 0,050	< 0,0050	< 0,0002	< 0,0050	< 0,010	< 0,010	< 0,002
Água microcosmos 30d - a	< 0,0050	< 0,0020	< 0,0010	< 0,050	< 0,0050	< 0,0002	< 0,0050	< 0,010	< 0,010	0,0240
Água microcosmos 30d - b	< 0,0050	< 0,0020	< 0,0010	< 0,050	< 0,0050	< 0,0002	< 0,0050	< 0,010	< 0,010	< 0,002

TABELA 33. Concentrações de metais nos sedimentos usadas nos experimentos de microcosmos após 2hs, 10 dias, 20 dias e 30 dias. Concentrações em mg kg⁻¹.

Descrição	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Alemoa	< 0,02	7,6	0,145	37,9	22,4	0,349	15,5	27,9	< 0,2	106,0
Alemoa (r)	< 0,02	9,3	0,160	41,0	22,9	< 0,025	17,9	36,3	< 0,2	112,5
2h - a	< 0,02	7,9	0,165	40,3	23,0	0,339	17,1	30,6	< 0,2	116,0
2h - b	< 0,02	8,2	0,255	44,0	23,9	0,320	17,9	38,1	< 0,2	120,5
10d - a	< 0,02	7,3	0,150	37,5	21,6	0,427	16,3	32,4	< 0,2	152,5
10d - b	0,29	7,4	0,150	40,2	22,8	0,321	17,4	37,1	< 0,2	158,5
20d - a	0,22	6,4	0,155	38,9	21,9	0,420	12,8	31,1	< 0,2	110,0
20d - b	< 0,02	7,8	0,170	39,5	22,2	0,400	16,1	32,4	< 0,2	110,5
30d - a	< 0,02	8,3	0,165	42,2	23,3	0,635	16,8	34,8	< 0,2	116,5
30d - b	< 0,02	8,1	0,170	41,3	22,9	0,374	16,6	30,5	< 0,2	116,0

TABELA 34. Concentrações de PAH nas águas usadas para montar os experimentos de microcosmos. Concentrações em mg L⁻¹.

	Água de fundo	Água intersticial
Naftaleno	0,0157	0,0021
Acenaftileno	0,0072	< 0,0003
Acenafteno	0,0166	0,0070
Fluoreno	0,0370	0,0240
Fenantreno	< 0,0003	< 0,0003
Antraceno	0,0292	0,0100
Fluoranteno	0,0527	0,0272
Pireno	0,0525	0,0292
Benzo[a]antraceno	0,0350	0,0233
Criseno	0,0199	0,0081
Benzo[b]fluoranteno	0,0405	0,0171
Benzo[a]pireno	0,0213	0,0099
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,0144	0,0087
Dibenzo[a,h]antraceno	0,0017	0,0002
Benzo[ghi]perileno	0,0114	0,0050

TABELA 35. Concentrações de PAH nos sedimentos usados para montar os microcosmos (sedimento do canal no terminal da Alemoa) e sedimentos dos microcosmos após 10 dias, 20 dias e 30 dias. Concentrações em µg kg⁻¹.

	Alemoa	10 d	20 d	30 d
Naftaleno	8,99±0,58	10,44±0,58	12,61±0,03	7,96±2,65
Acenaftileno	5,23±0,17	5,41±0,48	5,48±1,08	4,72±1,19
Acenafteno	7,61±0,44	7,5±0,02	7,22±0,84	7,29±1,27
Fluoreno	7,62±1,81	9,3±0,17	9,41±0,73	8,92±0,16
Fenantreno	21,42±0,92	22,76±2,4	21,54±1,63	32,05±8,61
Antraceno	19,76±0,57	8,35±0,05	7,19±0,26	9,2±3,75
Fluoranteno	57,84±7,01	49,93±3,76	47,52±5,92	45,77±10,03
Pireno	58,92±5,24	55,97±3,37	55,52±1,56	47,63±6,41
Benzo[a]antraceno	21,93±2,53	20,43±0,74	21,08±2,89	19,87±1,24
Criseno	19,78±3,18	24,67±2,31	21,65±1,88	23,33±1,17
Benzo[b]fluoranteno	45,79±0,14	44,2±3,79	44,35±0,17	38,4±14,07
Benzo[a]pireno	20,27±0,24	20,96±1,59	21,26±0,84	21,28±2,67
Indeno[1,2,3-cd]pireno	7,54±0,14	6,08±0,77	7,74±1,86	6,93±1,14
Dibenzo[a,h]antraceno	3,17±0,17	3,4±0,54	3,87±1,67	3,34±0,72
Benzo[ghi]perileno	7,1±0,1	5,88±0,68	7,01±1,93	6,69±1,12
soma PAH	312,98±14,79	295,27±0,59	293,45±0,96	283,37±14,41

Os resultados obtidos nestes experimentos mostraram que ao expor a membrana semipermeável aos sedimentos coletados no canal do Porto de Santos, no Terminal da Alemoa, houve seletividade para adsorção de PAH. Nos experimentos de 2 hs (0,08 dias), 240 hs (10 dias), 480 hs (20 dias) e 720 hs (30 dias) houve um aumento significativo na liberação de fluoranteno e pireno para a coluna d'água e, conseqüentemente, para a membrana. Isso pode ser visto na Figura 23, assim como está representado no teste de recuperação demonstrado na Tabela 9 da metodologia. Os demais compostos não apresentaram adsorção tão marcante (Figura 24). A Tabela 36 mostra os dados referentes aos testes de 2 hs (0,08 dias), 240 hs (10 dias), 480 hs (20 dias) e 720 hs (30 dias).

Uma das explicações que se pode apresentar para o fato acima observado é que o fluoranteno e o pireno são os dois compostos que estão presentes em maiores concentrações nos sedimentos do canal do Porto de Santos como pode ser visto na Tabela 35, onde estão apresentados os dados referentes às extrações de compostos orgânicos dos sedimentos presentes nos frascos dos experimentos dos microcosmos.

Outra justificativa que também pode ser apresentada refere-se à seletividade das membranas SPMDs a qual está baseada no tamanho das moléculas e sua habilidade de se difundir através da membrana. Moléculas grandes, compostos iônicos e compostos polares não passam através da membrana. Segundo vários autores, compostos não polares com $\log K_{ow} > 4,4$ são os compostos ideais para serem fixados pela trioleína (CRANOR et al., 2005; CHIMUKA & CUKROWSKA, 2006). HUCKINS et al. (2002) e ALMEIDA (2003) relacionam alguns fatores que podem influenciar na absorção que são a turbulência no meio onde estão inseridas as membranas, a temperatura e a colmatação da superfície da membrana, dificultando ou impedindo a permeabilidade.

TABELA 36. Concentrações de PAH nas membranas usadas nos experimentos de microcosmos após 2hs (0,08 dias), 240hs (10 dias), 480hs (20 dias) e 720hs (30 dias). Concentrações em ng g⁻¹ de trioleína.

	2 hs	CV (%)	240 hs	CV (%)	480 hs	CV (%)	720 hs	CV (%)
Naftaleno	0,1608± 0,0072	4	0,1391± 0,0051	4	0,1393± 0,0090	6	0,1487± 0,0045	3
Acenaftileno	0,0902± 0,0065	7	0,0907± 0,0086	9	0,0851± 0,0080	9	0,0900± 0,0049	5
Acenafteno	0,0881± 0,0220	25	0,0943± 0,0004	0	0,0842± 0,0128	15	0,0898± 0,0124	14
Fluoreno	0,1360± 0,0112	8	0,1365± 0,0080	6	0,1765± 0,0407	23	0,1448± 0,0123	9
Fenantreno	0,1277± 0,0021	2	0,1260± 0,0097	8	0,1523± 0,0140	9	0,1476± 0,0351	24
Antraceno	0,0494± 0,0160	32	0,0604± 0,0097	16	0,0716± 0,0354	50	0,0732± 0,0477	65
Fluoranteno	0,1580± 0,0191	12	0,2160± 0,0063	3	0,3486± 0,0145	4	0,4479± 0,1094	24
Pireno	0,1754± 0,0326	19	0,2656± 0,0089	3	0,5073± 0,0125	2	0,6848± 0,2152	31
Benzo[a] antraceno	0,1411± 0,0010	1	0,1439± 0,0026	2	0,1540± 0,0025	2	0,1576± 0,0082	5
Criseno	0,0488± 0,0014	3	0,0509± 0,0009	2	0,0626± 0,0159	25	0,0756± 0,0110	15
Benzo[b] fluoranteno	0,0590± 0,0025	4	0,0658± 0,0036	5	0,1004± 0,0080	8	0,0932± 0,0138	15
Benzo[a] pireno	0,0507± 0,0042	8	0,0469± 0,0007	2	0,0615± 0,0050	8	0,0615± 0,0037	6
Indeno[1,2,3-cd] pireno	< 0,002	-	< 0,002	-	< 0,002	-	< 0,002	-
Dibenzo[a,h] antraceno	< 0,002	-	< 0,002	-	< 0,002	-	< 0,002	-
Benzo[ghi] perileno	< 0,002	-	< 0,002	-	< 0,002	-	< 0,002	-

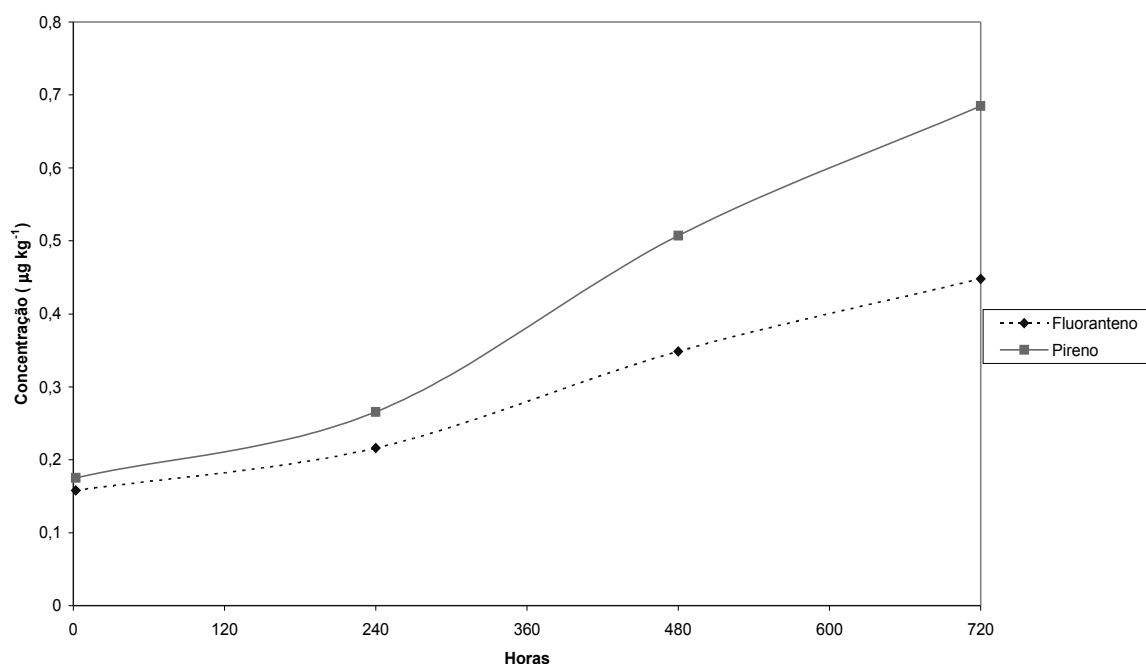


FIGURA 23. Progressão de adsorção de fluoranteno e pireno pelas membranas semi-permeáveis nos experimentos de biodisponibilidade de compostos orgânicos xenobióticos ao longo de 30 dias de experimento.

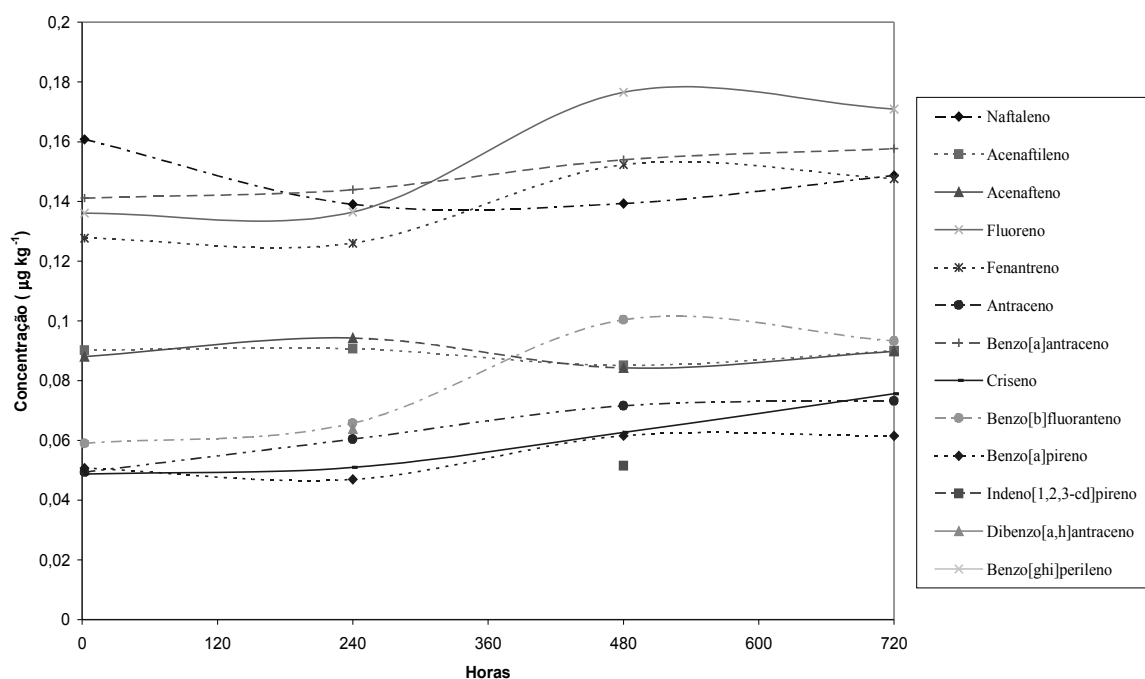


FIGURA 24. Progressão de adsorção de PAH pelas membranas SPMDs nos experimentos de 2 hs (0,08 dias), 240 hs (10 dias), 480 hs (20 dias) e 720 hs (30 dias).

Concluindo com relação aos experimentos de microcosmos, observaram-se haver indícios de oxidação na coluna d'água (aumento de E_H com o tempo de reação), porém os sedimentos se reduziram, (E_H mais negativos, mais anóxidos). Isto provavelmente se deve à presença de um grande estoque de compostos reduzidos ou à atividade microbiana existente nos sedimentos. É importante ressaltar, no entanto, que estes experimentos mostraram a biodisponibilização de alguns compostos orgânicos para a coluna d'água que foram, com eficácia, adsorvidos pela trioleína presente nas membranas SPMDs empregadas para tal fim.

7 PROPOSTA DE MODELO CONCEITUAL PARA AVALIAÇÃO DE RISCOS E MONITORAMENTO AMBIENTAL DE ATIVIDADES DE DRAGAGEM

7.1 Introdução

Um modelo, de modo geral, pode ser compreendido como “uma representação simplificada da realidade” com o intuito de prever um comportamento, uma transformação ou uma evolução (CRISTOFOLETTI, 1999). O modelo conceitual é uma descrição (ou muitas vezes um diagrama) que apresenta as principais relações entre os estressores e os efeitos que um determinado evento pode causar. Um modelo poder ser simples como no caso de uma avaliação preliminar de uma determinada atividade, ou pode ser complexo, como uma representação multi-nível contendo fontes, estressores, rotas de exposição e principais receptores (USEPA, 1998c; CURA et al., 2004). Os modelos podem ser ainda, baseados em fluxos de energia (ODUM, 1994; TORRES, 2000), geralmente complexos e com um entendimento mais especializado. Em alguns casos, os modelos são desenvolvidos de forma hierárquica, com *links* para outros modelos que mostram detalhes para uma discussão técnica específica ou para relacionar causa/efeito entre os estressores e os receptores.

O principal foco de um modelo conceitual é desenvolver hipóteses de trabalho relacionando como os agentes estressores podem afetar os componentes ecológicos/humanos no ambiente.

Na prática, o modelo conceitual é uma ferramenta valiosa para a comunicação com os atores sociais e serve, também, no planejamento das análises. Modelos conceituais fornecem um embasamento para definições e escolha de opções para um determinado projeto, desenvolvendo detalhes que

podem explicar questões técnicas e opções de gerenciamento focados nos parâmetros e coleta de dados de interesse.

7.2 Desenvolvimento de modelo conceitual

Para serem definidos os possíveis cenários de exposição durante o desenvolvimento de um modelo conceitual, o uso de dados levantados preliminarmente sobre o ecossistema e sobre as características das fontes e dos efeitos ecológicos é de fundamental importância. Estes cenários de exposição representam descrições qualitativas da forma como os diversos componentes ecológicos ocorrem concomitantemente com os estressores, sendo definidos de acordo com estes estressores e suas interações com os sistemas biológicos e componentes ecológicos em escala espacial e temporal.

Para cenários em que são envolvidos contaminantes químicos, por exemplo, devem ser consideradas as fontes, processos de transporte e partição dos compostos químicos entre as diversas matrizes ambientais, as transformações e processos de especiação química e, por fim, a identificação das potenciais rotas de exposição destes componentes químicos.

Os cenários que envolvem parâmetros tais como alterações na temperatura ou outros distúrbios físicos, geralmente estão relacionando a componentes ecológicos com padrões espaço-temporais específicos e sua ocorrência com os estressores.

Os modelos conceituais devem ser acompanhados por uma narrativa detalhada explicando de forma racional, como os elementos se ligam dentro do diagrama. Desta forma existe uma melhor compreensão dos mecanismos, objetivos e hipóteses levantados pelo modelo.

De forma geral, os modelos conceituais são caso-específicos (TORRES, 2000; USEPA, 2002; CONSULTORIA PAULISTA DE ESTUDOS AMBIENTAIS, 2003B). Atualmente eles têm sido usados como ferramenta em

estudos de gestão e monitoramento ambiental e com frequência nas análises de riscos ecológicos e/ou humanos, um tipo de estudo que vem sendo desenvolvido nas últimas décadas para se avaliar a magnitude que os impactos causados pelo homem podem afetar o meio ambiente e o próprio homem.

7.3 Apresentação do modelo conceitual aplicado aos dados deste trabalho

A seguir encontram-se modelos conceituais de dragagem adaptados de estudos anteriores e referências a trabalhos que objetivam a avaliação de riscos associados a sedimento dragado e que contém ou mencionam modelos utilizados em operações de dragagem.

O modelo aqui apresentado (Figura 25) considera apenas a dragagem e disposição de sedimentos contaminados em águas jurisdicionais. Este modelo, embora seja preliminar e tenha sido desenvolvido em função dos sedimentos dragados do Porto de Santos, deverá sofrer modificações conforme forem avançando as pesquisas na área. Isto se deve pelo fato de que a legislação brasileira no tema (CONAMA N° 344/04) relata como deverá ser a disposição do material dragado em águas jurisdicionais brasileiras. Novos modelos para outras opções de disposição/uso de material dragado precisam ser criadas em futuro próximo, tal como a norma n° 39/04 da Secretaria de Meio Ambiente de São Paulo que prevê a disposição em solo de material dragado.

Neste modelo, optou-se por avaliar apenas aspectos físico-químicos da dragagem, incluindo os mecanismos, processos e rotas de exposição que ocorrem em ambientes aquáticos. Isto se deve ao fato de que a Resolução CONAMA N° 344/04 estabelece os parâmetros para avaliação e monitoramento destes sedimentos.

Este modelo, no que se refere a aspectos ecológicos, deverá ser melhorado no sentido de compreender, também, os aspectos hidrológicos e

biológicos como as alterações nos habitats bentônicos, ciclos de vida de espécies planctônicas e pelágicas, etc., como já se previa em TORRES (2000).

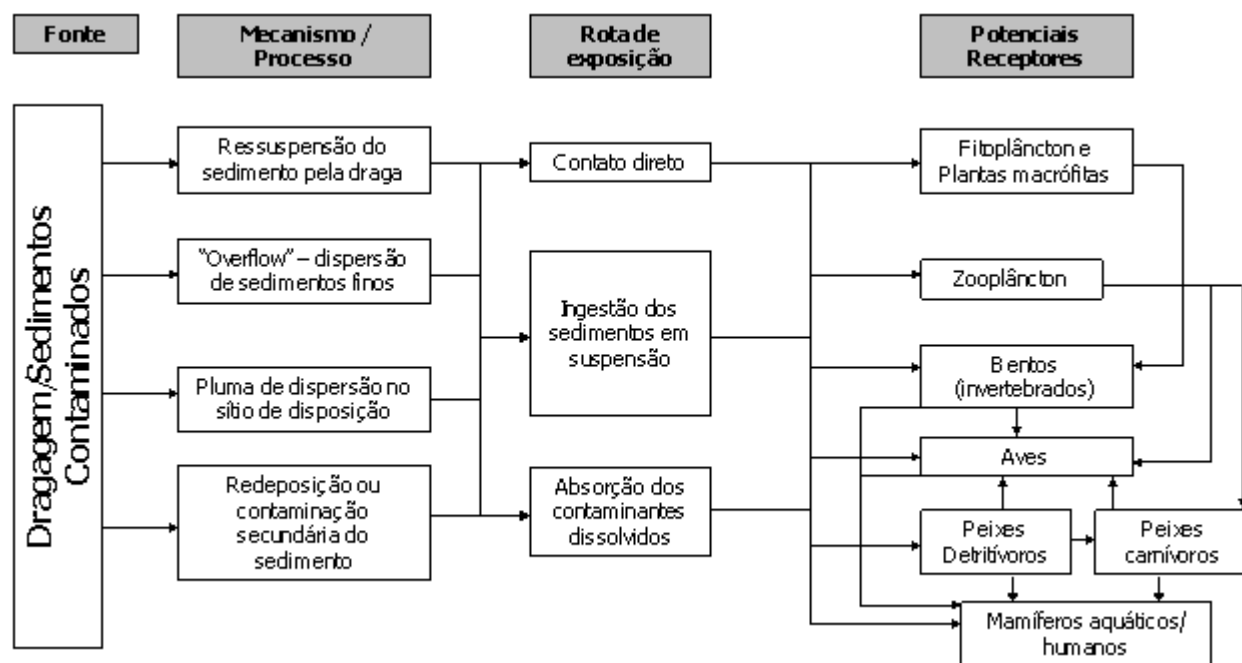


FIGURA 25. Proposta de modelo conceitual indicando as fontes, os mecanismos/processos, as rotas de exposição e os potenciais receptores de contaminantes liberados pelo processo de dragagem/disposição de sedimentos. Os receptores incluem processos de biomagnificação entre os níveis tróficos.

7.4 Monitoramento de Atividades de Dragagem

O fluxograma a seguir (Figura 26) considera os tipos de análise que deverão ser conduzidas para o monitoramento ambiental da atividade de dragagem. A partir deste esboço, pode-se evoluir para um modelo melhor e mais detalhado de todos os parâmetros físico-químicos, hidrodinâmicos e ecotoxicológicos que deverão ser avaliados no que se refere à disposição de sedimentos contaminados em corpos d'água.

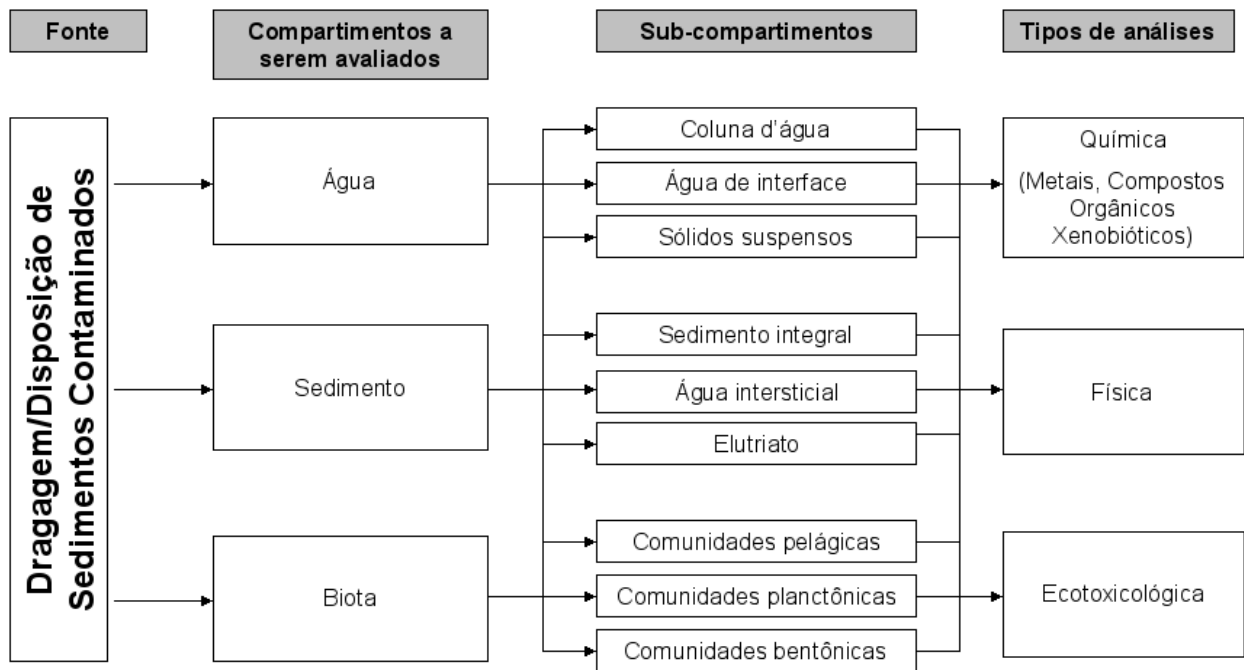


FIGURA 26. Fluxograma de avaliação físico-química e ecotoxicológica nos compartimentos água, sedimento e biota que devem ser conduzidos no monitoramento de atividades de dragagem.

É importante deixar claro que o modelo conceitual apresentado na Figura 25 e o fluxograma de avaliações físicas, químicas e ecotoxicológicas apresentado na Figura 26 foi gerado a partir dos dados obtidos aqui e nas análises feitas neste trabalho de tese tendo sido baseados na Resolução CONAMA nº 344/04 e em extensa literatura (ODUM, 1994; USACE, 1998b; USEPA, 1998c; TORRES, 2000; CURA et al., 2004).

8 AVALIAÇÃO DA RESOLUÇÃO CONAMA Nº 344/04

A Resolução CONAMA Nº 344/04 dispõe sobre sedimentos a serem dragados em corpos d'água jurisdicionais brasileiros e os classificando de acordo com o volume a ser dragado, características físico-químicas, e quando necessário, através da realização de testes ecotoxicológicos para avaliar se a contaminação dos mesmos afetará a biota da área de disposição.

Os supracitados VGQSs nesta resolução estão divididos em dois níveis: Nível 1 é o limiar abaixo do qual é prevista baixa probabilidade de efeitos adversos à biota, enquanto o Nível 2 é o limite acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota. Estes valores são referidos na literatura internacional como sendo ERL (do inglês: 'effects range low') e ERM (do inglês: 'effects range medium'), derivados para ambiente marinho (águas salinas/águas salobras), e aqueles chamados de TEL (do inglês: "threshold effect level") e de PEL (do inglês: "probable effect level"), inicialmente derivados com base num banco de dados para águas doces e posteriormente otimizados para uso em ambientes marinhos e estuarinos.

O emprego mais adequado e, portanto, mais defensável, que se pode fazer dos valores numéricos de um ou outro VGQS é como valor orientador de uma dada etapa de avaliação da qualidade dos sedimentos para a tomada de decisões sobre as ações posteriores que uma amostra deve ser submetida visando a avaliação de sua qualidade ou de sua toxicidade potencial. De acordo com WENNING & INGERSOLL (2002), os VGQSs devem ser usados em avaliações iniciais (informais ou do tipo 'screening') devido às várias limitações e incertezas associadas a eles antes descritas neste trabalho.

No presente estudo, comparando os valores das concentrações de metais com os valores guias ERL e ERM (Níveis 1 e 2 da Resolução CONAMA nº 344/04), observa-se que as concentrações de As violam ERL e que as de Hg violam tanto ERL como ERM nas amostras de sedimentos do canal do Porto de

Santos. Especificamente com relação a esta violação do valor de ERM poder-se-ia esperar toxicidade devido ao Hg nestas amostras. Porém, avaliando os valores de AVS/MSE dos mesmos sedimentos, especialmente no Terminal da Alemoa, pode-se postular que as altas concentrações de sulfetos reduzem a biodisponibilidade de metais. Entretanto, nos sedimentos marinhos do entorno do sítio de disposição, que apresentam baixas concentrações de metais, AVS, carbono orgânico e possuem características mais arenosas, o cálculo de Σ MSE-AVS mostrou que estes metais poderiam estar biodisponíveis, embora, os testes de toxicidade aguda com os anfípodos não tenham apresentado resultados positivos embora tenham apresentado toxicidade crônica.

HINKEY & ZAIDI (2007) reportam o mesmo efeito em sedimentos de duas marinas das Ilhas Virgens e dizem que esses resultados conflitantes mostram limitações no uso de VGQSs para prever toxicidade. Evidentemente, essas observações conflitantes dificulta a tomada de decisão quanto a ações mitigadoras no controle das atividades de dragagem.

Outra crítica à Resolução CONAMA 344/04 é com relação aos testes de toxicidade requeridos pela mesma. Os tipos de testes que devem ser realizados ainda estão em evolução. A dúvida que fica, neste caso, é se o órgão ambiental competente tem condições ou está preparado satisfatoriamente para tal fim, incluindo pessoal capacitado para interpretar os resultados obtidos. Sabe-se que a CETESB, por exemplo, tem vários protocolos desenvolvidos para este tipo de análise e tem investido na capacitação de seu corpo técnico.

Outro fator diz respeito à sensibilidade dos testes a serem empregados. Um exemplo disso é que um agente estressor, seja químico ou não, pode mostrar toxicidade crônica e não mostrar toxicidade aguda. Por exemplo, os testes realizados com sedimento integral com o anfípodo *Tiburonella viscana* não detectaram toxicidade nos sedimentos do Porto de Santos, apenas indício de toxicidade em duas amostras próximas ao sítio de disposição, na área de influência da pluma de dispersão dos sedimentos depositados. No entanto,

realizando testes dos elutriados e águas intersticiais dos mesmos sedimentos usando a larva do ouriço do mar *Lytechinus variegatus*, algumas amostras mostraram-se tóxicas enquanto outras não. Isso demonstra a grande variabilidade nos resultados dos testes de toxicidade e que diferentes testes devem ser empregados, considerando efeitos crônicos e agudos e as diferentes rotas de exposição aos contaminantes.

É preciso, no entanto, diferenciar toxicidade aguda (anfípodos) e crônica (ouriços), uma vez que a comparação entre ambas nem sempre apresenta uma correlação tão boa. No presente caso, não houve nenhuma incoerência grave, como sedimentos apresentando toxicidade aguda sem ter apresentado toxicidade crônica. De qualquer modo, o uso integrado dos diferentes testes é capaz de auxiliar muito no gerenciamento da questão e complementar a abordagem com base apenas na química dos sedimentos. Em outras palavras, a química e toxicidade dos sedimentos se complementam e são indissociáveis para uma gestão adequada do problema. UMBUZEIRO (2006) recomenda o uso de um número maior de espécies, além de ensaios de mutagenicidade.

Em seminário ocorrido recentemente em Antonina (PR), SÁFADI (2007) e FURLEY (2007) reportaram que sedimentos com baixas concentrações de metais e compostos orgânicos (abaixo do nível 1 da Resolução CONAMA No. 344/04), de 38 amostras, 53% apresentaram toxicidade com anfípodos e mesmo amostras de sedimentos com concentrações acima do nível 2 desta resolução, de um total de 10 amostras, 60% delas não apresentaram toxicidade com o ouriço *L. variegatus*.

ABESSA et al. (2005) também reportam valores comparativos de toxicidade e contaminação, porém num cenário melhor que estes dois autores. De um total de 27 amostras, 21 (78%) apresentaram-se tóxicas e com violações de TEL/PEL e ERL/ERM. Das amostras não tóxicas, 92% apresentaram concentrações abaixo de ERL.

Outro problema a ser considerado é com relação ao número de poluentes orgânicos persistentes (POPs). FILLMANN (2007) diz que as legislações ambientais, em geral, consideram apenas 100 a 300 compostos orgânicos enquanto que existem atualmente mais de 3.000.000 de compostos orgânicos sintéticos. Desta forma, muitos destes compostos têm seu efeito desconhecido, requerendo estudos mais detalhados e elaboração de valores guias para os mesmos.

BERTOLETTI (2007) relata que alguns dos principais problemas dos órgãos estaduais no cumprimento da Resolução CONAMA No. 344/04 que são a baixa rastreabilidade analítica (que afeta na validação e consistência analítica dos dados e no atendimento das exigências desta resolução e no monitoramento ambiental e ainda na morosidade na troca de informações referentes à atividade de dragagem. Esta resolução prevê que sejam amostrados volumes para contra-prova. No caso de suspeita de ocorrência de alguma inconsistência, sugere-se que seja efetivamente realizada uma contra-análise destas amostras. É pensamento do supracitado autor que os órgãos ambientais devem exigir das empresas e laboratórios responsáveis, que esta norma seja cumprida.

Em vista do discutido acima se sugere que o ideal seria o estabelecimento de uma base de dados ecológicos-ambientais e que tais resultados dessa base de dados, em especial dos resultados dos ensaios de sedimentos e monitoramentos de áreas de despejo em todo o Brasil, tivessem uma ampla divulgação. Uma das grandes dificuldades que se encontra em trabalhos desta área decorre da falta de informações, que em parte é devido ao fato que os interessados por essas dragagens não divulgam os resultados de estudos encomendados para um determinado projeto de dragagem. Portanto, seria importante, tanto para os órgãos ambientais e outros poderes públicos constituídos, bem como, para os pesquisadores desta área de concentração, que pudesse ser disponibilizado o maior número possível de informações para se

compor este banco de dados, sendo que o mesmo poderia ser organizado e centralizado por um órgão ambiental em nível federal. O grande entrave para a implantação de uma proposta como esta acima, brevemente descrita, nasce, evidentemente, das incertezas e dos eventuais entraves e mesmo, dos prejuízos às empresas da área de dragagem que a construção do supracitado banco de dados e de sua ampla e irrestrita divulgação causaria. No entanto, órgãos ambientais deveriam assegurar junto às empresas envolvidas que estas ações fossem cumpridas. De certa forma, isso já está previsto no artigo 10º da CONAMA 344/04, porém apenas requerendo a normatização da forma de apresentação dos dados. Na verdade, o IBAMA deveria centralizar estes dados e aí compartilhar com os órgãos ambientais e com as instituições de pesquisa.

Sugere-se, ainda, uma padronização dos métodos de monitoramento ambiental, tanto no sítio de dragagem como de disposição, considerando a ressuspensão de sedimentos contaminados, dispersão pelo ‘*overflow*’ e a dispersão no sítio de disposição. Este monitoramento poderia ser realizado como do emprego de diversas linhas evidências, físicas, químicas, biológicas e ecotoxicológicas, como empregadas neste trabalho, bem como, ou até através de técnicas de biomarcadores (MARTIN-DÍAZ, 2007; NUDI, 2007). Outra forma de se avaliar a biodisponibilidade de contaminantes seria através do uso *in situ* das membranas semi-permeáveis (SPMDs) avaliadas nesta tese, se bem que reconhece-se, de antemão, dificuldades logísticas de instalação e recuperação das mesmas em determinadas áreas de estudos.

9 CONCLUSÕES

Através da avaliação dos resultados levantados na presente trabalho foi possível constatar a contaminação do sítio de estudo por compostos orgânicos (como PAH, *n*-alcanos e PCB) e por metais/semimetal (como As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em níveis moderados e uma contaminação mais acentuada por Hg. As concentrações dos sedimentos do Terminal da Alemoa estiveram na ordem de 470 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para PAH totais e 0,8 mg kg^{-1} para Hg total, sendo que este último violou os níveis 1 e 2 da Resolução CONAMA N° 344/04 (chegando a violar o nível 1 desta resolução em 56% nos sedimentos superficiais para As, 100% para Hg e o nível 2 para Hg em 39% das amostras superficiais). Ao analisar os PAH individuais, o único que violou o nível 1 desta resolução foi o dibenzo[a,h]antraceno (50% nos sedimentos superficiais). PAH totais não violou nenhum destes níveis desta resolução, assim como as bifenilas policloradas.

Avaliando a toxicidade dos sedimentos verificou-se que o sedimento integral não se apresentou tóxico para os anfípodos *Tiburonella viscana*, mas suas águas intersticiais e elutriatos mostraram-se tóxicos nos testes realizados com larvas dos ouriços *Lytechinus variegatus*. No entanto, neste aspecto, é necessário diferenciar-se toxicidade aguda (anfípodos) e crônica (ouriços). A comparação entre ambas nem sempre apresenta correlação, mas de qualquer modo, o uso integrado dos diferentes testes é capaz de auxiliar muito no gerenciamento da questão e complementar a abordagem com base apenas em dados de concentração química de contaminantes, sendo que os testes de toxicidade mostrara coerência com os resultados químicos encontrados.

Os dados levantados permitiram observar-se, também, que o material particulado suspenso do interior da cisterna da draga apresenta uma concentração maior para alguns desses metais e compostos orgânicos (tendo apresentado concentrações em 50% mais elevadas, sendo, por exemplo, 479 μg

kg⁻¹ de PAH totais nos sedimentos do terminal da Alemoa contra 679 µg kg⁻¹ nos particulado suspenso do interior da draga), e como durante a dragagem esse material retorna ao ambiente através do “overflow” (eliminação da água excedente de dentro da cisterna no momento da dragagem), postula-se que exista um aumento significativo risco de impacto negativo causado pelo retorno desses particulados ao ambiente, os quais, reconhecidamente, segundo um grande número de trabalhos da literatura internacional da área, carregam uma fração significativa dos contaminantes.

Análises estatísticas multivariadas foram realizadas para se verificar correlações entre os sítios de amostragem, os teores de contaminantes e a toxicidade nos organismos testes. A interpretação final destes resultados mostra que ocorre um agrupamento das amostras marinhas (que contém baixas concentrações de contaminantes químicos e baixa toxicidade), e outro grupo com as amostras do canal, interior do sítio de disposição (SD1) e da cisterna da draga (os quais apresentam alto grau de contaminação por Hg e PAH e apresentam-se tóxicas nos testes com *L. variegatus*). A amostra denominada de P4 mostrou-se um 'outlier', que embora tendo características marinhas, mostrou concentrações mais elevadas de metais e compostos orgânicos, possivelmente remanescentes de dragagens anteriores. Postula-se a partir destes resultados que os sedimentos do canal agrupam-se por estarem próximos às fontes pontuais e difusas, e que as condições hidrodinâmicas do local propiciam a deposição da fração fina dos sedimentos. O grupo de amostras dos sedimentos do mar apresenta granulometria mais grossa e menores concentrações de contaminantes. Isto ocorre principalmente pela característica muito dinâmica do local onde há uma dispersão grande dos sedimentos finos, os quais retêm a maior parte destes contaminantes. As componentes avaliadas nesta análise nos permitem ver que a maior contribuição é dos metais e dos compostos orgânicos na primeira componente e compostos orgânicos e carbono orgânico total na segunda componente.

Um dos objetivos centrais previstos nesta tese que seria aplicar o banco de dados levantado a VGQSs existentes e ao esquema proposto pelo *Projeto QualiSed* (por MOZETO et al., 2003a e MOZETO et al., 2006) no sentido de validação do modelo que melhor se adequa na caracterização e classificação da qualidade dos sedimentos dragados do canal do Porto de Santos, tendo em vista a qualidade dos sedimentos *in situ*, as alterações de qualidade durante o processo de dragagem e no sítio de disposição. Vale destacar que dos dados levantados nesta tese, os locais amostrados dentro do canal portuário e no sítio de disposição no mar apresentaram níveis de contaminação considerados moderados segundo as linhas de evidências usadas para tal. Porém no caso do Hg, os valores estiveram muito próximos do que se considera efeito severo por vários destes valores guias de qualidade de sedimentos. Os sedimentos do canal dragado foram classificados como sendo classe D, ou seja, com alto grau de impacto negativo. Desta forma, e analisando o que recomenda a Resolução CONAMA nº 344/04, estes sedimentos não deveriam estar sendo dispostos no mar da forma como vem acontecendo.

Ao avaliar os sedimentos do estuário na tentativa de se localizar um sítio de referência, os sedimentos coletados no rio Diana apresentaram valores basais que se mostraram adequados para ensaios ecotoxicológicos, embora a concentração de Hg tenha violado o nível 1 da Resolução CONAMA No. 344/04, não mostrando ser um bom sítio de referência apenas para avaliações químicas.

Os experimentos de microcosmos permitiram observar através de testes em laboratório os efeitos da oxidação dos sedimentos e a biodisponibilização de compostos químicos orgânicos, principalmente o fluoranteno e o pireno que foram adsorvidos em significativa extensão pelas membranas. Como essas membranas podem ser usadas tanto em testes de laboratório da forma que foi realizada neste estudo, assim como para avaliações

in situ dispostas no ambiente a ser estudado (evidentemente, com algumas restrições de logística de campo), esta pode ser mais uma ferramenta a ser empregada na avaliação e monitoramento ambiental de atividades de dragagem. Embora não tenha sido possível realizar testes ecotoxicológicos com os sedimentos dos microcosmos (por questões de tamanho e volume dos mesmos onde a demanda de águas intersticiais é muito alta), sugere-se que este tipo de avaliação poderá ser realizada em estudos futuros, inclusive, na forma de avaliação da identificação de toxicidade (do inglês: TIE – '*toxicity identification evaluations*') o que garantiria a identificação dos compostos ou espécies químicas (ou de grupos destes) causadores da toxicidade.

BIBLIOGRAFIA

ABESSA, D.M.S. *Testes de Toxicidade de Sedimentos da Região de Santos-SP-Brasil (24°S, 46°W), Utilizando o Anfípodo Escavador Tiburonella viscana (Crustacea - Platyischnopidae) Thomas & Barnard, 1983*. Dissertação de Mestrado. 1996. Universidade de São Paulo. Instituto Oceanográfico. São Paulo, 97p.

ABESSA, D.M.S. *Avaliação da qualidade de sedimentos do sistema estuarino de Santos, SP, Brasil*. Tese de Doutorado. 2002. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo (IO/USP). 290p.

ABESSA, D.M.S.; SOUSA, E.C.P.M. & TOMMASI, L.R. “Algumas Considerações Sobre o Emprego da Tríade de Qualidade de Sedimento no Estudo da Contaminação Marinha”. *Relatório Técnico da Revista Brasileira de Oceanografia*. 1998. 42:1-12. 1998.

ABESSA, D.M.S. & SOUSA, E.C.P.M. “Preliminary studies on the acute toxicity of marine sediments collected close to the sewage outfalls from Baixada Santista, SP, Brazil”. In: *Anais do I-Congresso Brasileiro de Pesquisas Ambientais*, Santos, SP (03/09/2001). 2001. CD-Rom, pp. 52-55.

ABESSA, D.M.S.; BÍCEGO, M.C.; SARKIS, J.E.S.; HORTELLANI, M.A. & SOUSA, E.C.P.M. “Predictive power of sediment quality guidelines for sediments from the Santos Estuarine System”. *Anais do VII Congresso SETAC - L.A. : Química y Toxicología Ambiental en América Latina*, 2005, Santiago. V. único.

ABESSA, D.M.S.; SOUSA, E.C.P.M.; RACHID, B.R.F. & MASTROTI, R.R. “Teste de toxicidade aguda de sedimento utilizando o anfípodo escavador *Tiburonella viscana* (Crustacea-Platyischnopidae)”. *Archives of Biology e Technology* 41(2): 225-230. 1998.

ABESSA, D.M.S.; SOUSA, E.C.P.M.; RACHID, B.R.F. & MASTROTI, R.R. “Toxicity of Sediments from Santos Estuary (SP, Brazil): Preliminary Results”. *Ecotoxicology and Environmental Restoration* 4(1): 6-9. 2001.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR-7181 - *Análise Granulométrica de Solos*. 13p. 1984.

ADAMS, W.J.; GREEN, A.S.; AHLF, W.; BROWN, S.S.; BURTON, G.A.; CHADWICK, B.; CRANE, M.; GOUGUET, R.; HO, K.T.; HOGSTRAND, C.;

REYNOLDSON, T.B.; RINGWOOD, A.H.; SAVITZ, J.D. & SIBLEY, P.K. “Using sediment assessment tools and a weight-of-evidence approach”. in R.J. WENNING; G.E. BATLEY; C.G. INGERSOLL & D.W. MOORE. *Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments*. SETAC – Society of Environmental Toxicology and Chemistry. Chapter 5. pp. 2005. 163-225.

AGÊNCIA METROPOLITANA DA BAIXADA SANTISTA (AGEM). “Estudos técnicos, diagnósticos e diretrizes para organização do sistema de transportes de carga na região metropolitana da Baixada Santista”. Secretaria dos Transportes do Estado de São Paulo. 2000. 163p. <http://www.agem.sp.gov.br/CARGAS/CARGAS.htm>

AHLF, W.; HOLLER, H.; NEUMAN-HENSEL, H. & RICKING, M. “A guidance for the assessment and evaluation of sediment quality. A German approach based on ecotoxicological and chemical measurements”. *J. Soils & Sediments* (online first) <http://dx.doi.org/10.1065/jss2002.02.35>. 2002. 6 pp.

ALLEN, H.E.; FU, G. & DENG, B. “Analysis of acid – volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments”. *Environ. Toxicol. Chem.* 12: 1441 – 1453. 1993.

ALMEIDA, F.V. *Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes*. Tese de Doutorado. 2003. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). 114p.

AMBUHL, H. & BUHRER, H. “Zur technick der entnahme ungestorer grosse proben von sedimenten. ein verbessertes bohrlot“. *Schweiz.z. Hydrol.* 37: 175-186. 1975.

ANKLEY, G.T.; DI TORO, D.M.; HANSEN, D.J. & BERRY, W.J. “Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals”. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 15, n. 12, pp. 2056-2066. 1996.

ARAÚJO, R.P.A.; BOTTA-PASCHOAL, C.M.R.; SILVÉRIO, P.F.; ALMEIDA, F.V.; RODRIGUES, P.F.; UMBUZEIRO, G.A.; JARDIM, W.F. & MOZETO, A.A. “Application of toxicity identification evaluation to sediment in a highly contaminated water reservoir in southeastern Brazil”. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol 25. n. 2. pp. 206-213. 2006.

BADARÓ-PEDROSO, C.; REYNIER, M.V. & MELO, S.L.R. “Garantia de qualidade e precauções com segurança e saúde em laboratórios de

ecotoxicologia aquática”. Em Nascimento, I.A.; Sousa, E.C.P.M. & Nipper, M. (ed.) *Métodos em Ecotoxicologia Marinha*. Ed. Artes Gráficas e Indústria Ltda. São Paulo, p. 25-50. 2002.

BATTELLE. *Guide for Incorporating Bioavailability Adjustments into Human Health and Ecological Risk Assessments at U.S. Department of Defense Facilities. Part 1: Overview of Metals Bioavailability*. US Army Environmental Center, Naval Facilities Engineering Service Center and Air Force Center for Environmental Excellence. 2003. 91 p.

BERTOLETTI, E. “Monitoramento das operações de dragagem no Porto de Santos”. *Anais do II Seminário sobre Dragagem: mercado, licenciamento e monitoramento ambiental*, 26, 27 e 28 de março de 2007 – Antonina – PR.

BÍCEGO, M.C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G.T.; MONTONE, R.C.; SILVA, D.A.M.; LOURENÇO, R.A.; MARTINS, C.C.; SASAKI, S.T.; PELLIZARI, V.H. & WEBER, R.R. “Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil”. *Baseline / Marine Pollution Bulletin*, 52, 1784–1832. 2006.

BOLDRINI, E.B.; SOARES, C.R. & PAULA, E.V. *Dragagens Portuária no Brasil Licenciamento e Monitoramento Ambiental*. Associação de defesa do meio ambiente e do desenvolvimento de Antonina (ADEMADAN). 2007. 312p.

BRAY, R.N., BATES, A.D. E LAND, J.M. *Dredging, a Handbook for Engineers*. John Wiley & Son, Inc. Second edition. New York. 1997. 434p.

BRIDGES, T.S.; BERRY, W.J.; DELLA SALLA, S.; DORN, P.B.; ELLS, S.J.; GRIES, T.H.; IRELAND, D.S.; MAHER, E.M; MENZIE, C.A.; POREBSKI, L.M. & STONKHORST, J. “A framework for assessing and managing risks from contaminated sediments”. in R.J. WENNING; G.E. BATLEY; C.G. INGERSOLL & D.W. MOORE. *Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments*. SETAC – Society of Environmental Toxicology and Chemistry. Chapter 6. 2005. pp. 227-266.

BURTON, G.A. “Sediment quality criteria in use around the world”. *Limnology* 3: 65-75. 2002.

CARR, R.S.; NIPPER, M.G.; ADAMS, W.J. BERRY, W.J.; BURTON JR, A.G.; HO, K.; MACDONALD, D.D.; SCROGGINS, R. & WINGER, P.V. “Summary of a SETAC technical workshop: Porewater toxicity testing: Biological, chemical, and ecological considerations with a review of methods

and applications, and recommendations for future areas of research”. 18-22 March 2000. Pensacola, FL. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC). 2001. 38p.

CESAR, A.; PEREIRA, C.D.S.; SANTOS, A.R.; ABESSA, D.M.S.; FERNÁNDEZ, N.; CHOUERI, R.B. & DELVALLS, T.A. “Ecotoxicological assessment of sediments from the Santos and São Vicente estuarine system – Brazil”. *Brazilian Journal of Oceanography*, 54(1):55-63. 2006.

CESAR, A.; CHOUERI, R.B.; RIBA, I.; MORALES-CASELLES, C.; PEREIRA, C.D.S.; SANTOS, A.R.; ABESSA, D.M.S. E DEL VALLS, T.A. “Comparative Sediment Quality Assessment in Different Littoral Ecosystems from Spain (Gulf Of Cadiz) and Brazil (Santos and São Vicente Estuarine System)”. *Environment International*. Volume 33, Issue 4, May 2007, Pages 429-435. 2007.

CETESB. “Água do mar - Teste de toxicidade crônica de curta duração com *Lytechinus variegatus* Lamarck, 1816 (Echinodermata: Echinoidea)”. *Norma Técnica L5.250*. São Paulo, CETESB, 1992. 16p.

CHAPMAN, P.M. “Integrating toxicology and ecology: putting the “eco”into ecotoxicology”. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 7-15. 2002.

CHAPMAN, P.M.; WANG, F.; ADAMS, W.R. & GREEN, A. “Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids”. *Environ. Sci. Technol.* 33: 3937-3941. 1999.

CHAPMAN, P.M & ANDERSON, J. “A decision-making framework for sediment contamination”. *Integrated Environmental Assessment and Management* Vol. 1, No. 3, pp. 163-173. 2005.

CHIMUKA, L. & CUKROWSKA, E.M. “The role of passive samplers in the monitoring of aquatic ecosystems and occupational hygiene pollution”. *Sample Prep Perspectives*. LCGC North America, vol. 24, n° 6, p. 554-568. 2006.

CODESP – Companhia Docas do Estado de São Paulo. “Plano de dragagem de manutenção do Porto de Santos para 2005/2006”. 2005. 46p.

COMMITTEE ON BIOAVAILABILITY OF CONTAMINANTS IN SOILS AND SEDIMENTS (CBCSS). *Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications*. Water Science and Technology Board. Division on Earth and Life Studies. National Research Council (NRC). National Academies Press. 2003. 420p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). “Resolução no. 344/04. Normas para licenciamento ambiental de obras de dragagem e gestão do material dragado em águas jurisdicionais brasileiras”. Ministério do Meio Ambiente (MMA). 2004. 8p.

CONSULTORIA PAULISTA DE ESTUDOS AMBIENTAIS. “Análise das diretrizes internacionais para avaliação da proposta de resolução sobre licenciamento ambiental das atividades de dragagem em águas jurisdicionais brasileiras e gerenciamento do material dragado”. Avaliação da proposta da resolução CONAMA. ABTP/ANTAQ. 2003a.

CONSULTORIA PAULISTA DE ESTUDOS AMBIENTAIS. “Avaliação de risco ambiental para alternativas de disposição do material dragado do Porto de Santos: conceitos e fundamentos”. *Relatório Técnico*. 2003b. 177p.

CORRADI, C.E. “Monitoramento ambiental do Porto do Rio Grande”. *Anais do II Seminário sobre Dragagem: mercado, licenciamento e monitoramento ambiental*. 26, 27 e 28 de março de 2007 – Antonina – PR.

CRANOR, W.L.; ALVAREZ, D.A.; PERKINS, S.D.; TEGERDINE, G.A.; CLARK, R.C. & HUCKINS, J.N. *Use of semipermeable membrane device (SPMD) technology for a probabilistic assessment of hydrophobic organic contaminants in selected reaches of Virginia Rivers*. U.S. Geological Survey, Columbia Environmental Research Center. 2005. 135p.

CRISTOFOLETTI, A. *Modelagem de Sistemas Ambientais*. 1ª ed. Edgard Blucher, São Paulo. 1999. 236p.

CURA, J., BURT, N., BUCETA, J., CHALLINOR, S., KEVELAM, D., MANZ, W., NETZBAND, A., OLIN-ESTEVEZ, T., SUZUKI, T. & GONZALEZ, J. “Environmental risk assessment in dredging and dredged material management: results from the international navigation association (PIANC), work group 10”. *Anais do XVII World Dredging Congress (WODCON)*, 27 September to 01 October 2004. Hamburg, Germany.

DEL GRANDE, M. “Comunicação pessoal”. 2005.

DAVANSO, M.B. *Avaliação da toxicidade da água intersticial e elutriados extraídos de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos: canal de dragagem do Porto de Santos e área de disposição*. Monografia de Iniciação Científica para a obtenção do bacharel em Biologia Marinha. 2006. UNESP Campus Experimental do Litoral Paulista. 41p.

DI TORO, D.M.; ZARBA, C.S.; HANSEN, D.J.; BERRY, W.J.; SWARTZ, R.C.; COWAN, C.E.; PAVLOV, S.P.; ALLEN, H.E.; THOMAS, N.A. & PAQUIN, P.R. "Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemical using equilibrium partitioning". *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 10, pp. 1541-1583. 1990.

FIELD, L.J.; MACDONALD, D.D.; NORTON, S.B.; SEVEN, C.G.; INGERSOLL, C.G. "Evaluating sediment chemistry and toxicity data using logistic regression modeling". *Environ. Toxicol. Chem.* 18: 1311-1322. 1999.

FILLMANN, G. "Monitoramento Ambiental: A Experiência com o Porto de Rio Grande". *Anais do II Seminário sobre Dragagem: mercado, licenciamento e monitoramento ambiental*. 26, 27 e 28 de março de 2007 – Antonina – PR.

FUKUMOTO, M.M. *Caracterização da sedimentação atual e reconstituição da história deposicional recente na Baía de Santos, a partir das características composicionais e isotópicas da matéria orgânica*. Dissertação de Mestrado em Oceanografia Química e Geológica. 2003. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 119p.

FURLEY, T.H. "Resolução CONAMA 344/04: contaminantes e toxicidade, uma análise crítica. A Experiência com os Portos do Espírito Santo". *Anais do II Seminário sobre Dragagem: mercado, licenciamento e monitoramento ambiental*. 26, 27 e 28 de março de 2007 – Antonina – PR.

GRASSHOFF, K.; KREMLING, K. & EHRARDT, M. *Methods of Sewer Analysis*. Wiley VCH Verlag. Weinheim. 1999. 600 pp.

HELSEL, D.R. & HIRSCH, R.M. *Statistical Methods in Water Resources*. U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. 2002. 524p.

HUCKINS, J.N.; PETTY, J.D.; CRANOR, W.L. & CLARK, R.C. *Evaluation of contaminant exposure and the potential impacts on aquatic habitat quality in the anchorage area of the Cook Inlet basin*. Final Report. U.S. Geological Survey (USGS), Columbia Environmental Research Center (CERC). 2001. 51p.

HUCKINS, J.N.; PETTY, J.D.; LEBO, J.A.; ALMEIDA, F.V.; BOOIJ, K.; ALVAREZ, D.A.; CRANOR, W.L.; CLARK, R.C. & MOGENSEN, B.B. "Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices". *Environ. Sci. Technol.* 36, p. 85-91. 2002.

HUCKINS, J.N.; PETTY, J.D.; LEBO, J.A.; ORAZIO, C.E.; CLARK, R.C. & GIBSON, V.L. *SPMD Technology Tutorial* (3rd Edition). CERCS-USGS, Columbia, MO. 2004. http://www.waux.cerc.cr.usgs.gov/SPMD/SPMD-Tech_Tutorial.htm

JORNAL O ESTADO DE SÃO PAULO. “Poluição ainda é grande no estuário da Baixada Santista”. 22/08/2001. www.estadao.com.br

JORNAL O ESTADO DE SÃO PAULO. Cetesb informa providências sobre baía de Santos. 09/09/2002. www.estadao.com.br

LAMPARELLI, M. L.; COSTA, M. P.; PRÓSPERI, V. A.; BEVILÁCQUA, J. E.; ARAÚJO, R. P. A.; EYSINK, G. G. L. & POMPÉIA, S. *Sistema Estuarino de Santos e São Vicente*. Relatório Técnico CETESB. São Paulo. 2001. 178p.

LANGMUIR, D. *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, Inc. New Jersey. 1997. 600p.

LEPS, J. & SMILAUER, P. *Multivariate analysis of ecological data using CANOCO*. Cambridge University Press. 2003. 112p.

LEITÃO, J.C.; SILVA, A. & FERREIRA, P. *Modelação matemática da deposição de dragados na zona costeira do Estado de São Paulo – Brasil*. Hidromod – Núcleo Central. 2000. 18p. <http://www.hidromod.pt> ou <http://194.65.82.105/DataServer/Products/ConferencePapers/cp-new7.pdf>

LEUNG, K.M.Y.; BJORGESAETER, A.; GRAY, J.S.; LI, W.K.; LUI, G.C.S.; WANG, Y. & LAM, P.K.S. “Deriving sediment quality guidelines from field-based species sensitivity distributions”. *Environ. Sci. Technol.* 39: 5148-5156. 2005.

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R.H.R.; KRISTOSH, G.C. & MACHADO, W. “Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP)”. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 2, 256-263. 2006.

MACHADO, E.C. & SÁ, F. “A avaliação da qualidade dos sedimentos dragados: A experiência com os portos do Paraná”. *Anais do II Seminário sobre Dragagem: mercado, licenciamento e monitoramento ambiental*. 26, 27 e 28 de março de 2007 – Antonina – PR.

MANAHAN, S.E. *Environmental Chemistry*. Brooks/Cole Publishing Company. PWS Publishers. 1984. 612p.

MARTÍN-DÍAZ, M.L., BLASCO, J. SALES, D. & DELVALLS, T.A. “Field validation of a battery of biomarkers to assess sediment quality in Spanish ports”. *Environmental Pollution, corrected proof*. 2007.

MARTINS, C.C. “Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do sistema estuarino de Santos e São Vicente, SP: Um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho”. Tese de doutorado em Oceanografia Química e Geológica. 2005. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP). 215p.

MARTINS, C.C.; BICEGO, M.C. & MONTONE, R.C. “Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos em testemunhos de sedimentos do sistema estuarino de Santos e São Vicente, SP.” *28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Poços de Caldas, MG. 2005.

MARANHO, L.A. “Avaliação da toxicidade aguda de sedimentos no Sistema Estuarino de Santos: canal de dragagem do Porto de Santos e área de disposição”. Monografia de Iniciação Científica para a obtenção do bacharel em Biologia Marinha. 2006. UNESP Campus Experimental do Litoral Paulista. 37p.

MASTROTI, R.R. “Testes de toxicidade com gametas de ouriço-do-mar (fertilização)”. Em Nascimento, I.A.; Sousa, E.C.P.M. & Nipper, M. (ed.) *Métodos em Ecotoxicologia Marinha*. Ed. Artes Gráficas e Indústria Ltda. São Paulo, 2002. p. 91-97.

MCLEAN, J.E. & BLEDSOE, B.E. *Behavior of metals in soils. Ground Water Issue*. United States Environmental Protection Agency, EPA/540/S-92/018S. 1992. 25p.

MELO, S.L.R. & ABESSA, D.M.S. “Testes de toxicidade com sedimentos marinhos utilizando anfípodos”. Em Nascimento, I.A.; Sousa, E.C.P.M. & Nipper, M. (ed.) *Métodos em Ecotoxicologia Marinha*. Ed. Artes Gráficas e Indústria Ltda. São Paulo, 2002. p. 163-173.

MONTEIRO FILHO, M. *Baixada Santista: Reduzir emissão de poluentes não é suficiente*. Problemas Brasileiros: Águas Degradadas. 2002.
http://www.sescsp.com.br/sesc/revistas/pb/artigo.cfm?id_edicao=34&id_artigo=1974

MOZETO, A.A. *Crítérios de qualidade de sedimentos (CQS) para metais pesados: Fundamentos teóricos e técnicos para implementação*. Anexo do relatório de bolsa de pós-doutorado outorgada ao autor pela FAPESP. São Carlos. 2001. 86p.

MOZETO, A.A. “Sedimentos e particulados lacustres: amostragens e análises biogeoquímicas”. IN: BICUDO, C.E. DE M. E BICUDO, D. DE C. (Eds.). *Amostragens em Limnologia*. Editora RIMA, São Carlos, SP. 2004. 298-320 pp.

MOZETO, A.A.; SILVÉRIO, P.F. & SOARES, A. “Estimates of benthic fluxes of nutrients across sediment and water interface (Guarapiranga Reservoir, São Paulo, Brazil)”. *Sci. Tot. Environ.* 266: 135-142. 2001.

MOZETO, A.A. et al. “Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos (CQS): experimentos de campo e laboratório”. Relatório Final. FAPESP. Proc. No. 99/12177-0. UFSCar-UNICAMP-CETESB. 2003a. 480p.

MOZETO, A.A.; SILVÉRIO, P.F.; DEPAULA, F.C.F.; BEVILACQUA, J.E.; PATELLA, E.; JARDIM, W.F. “Weakly-bound metals and total nutrient concentrations of bulk sediments from some water reservoirs in São Paulo, SE Brazil”. IN: M. MUNAWAR (Ed.). *Sediment Quality Assessment and Management: Insight and Progress*. Ecovision Monograph Series. 2003b. pp. 221-239.

MOZETO, A.A.; UMBUZEIRO, G.A; ARAÚJO, R.P.A & JARDIM, W.F. “Esquema de avaliação integrada e hierárquica da qualidade de sedimentos (AIHQs)”. in A.A. MOZETO; G.U. ARAGÃO & W.F. JARDIM. *Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. Projeto QualiSed*. Parte 4, Capítulo 1. 2006.

MOZETO, A.A.; TORRES, R.J.; SANTOS, F.C.; DEL GRANDE, M.; ABESSA, D.M.S. & NASCIMENTO, M.R.L. “Effects of dredging activities on contaminated sediment quality: contaminant mobilization in dredging sediments of the Port of Santos, SP, Brazil”. *XVII SETAC Europe Annual Meeting*, 20 – 24 de maio de 2007, Porto, Portugal. p. 72.

NASCIMENTO, I.A. “Técnicas de coleta, preservação e preparo de amostras líquidas e de sedimentos para testes de toxicidade”. Em Nascimento, I.A.; Sousa, E.C.P.M. & Nipper, M. (ed.) *Métodos em ecotoxicologia marinha*. Ed. Artes Gráficas e Indústria Ltda. São Paulo, 2002. p. 15-24.

NIPPER, M. G.; ROPER, D. S.; WILLIAMS, E. K.; MARTIN, M. L.; VAN DAM, L. F. & MILLS, G. N. “Sediment toxicity and benthic communities in mildly contaminated sediments”. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(3):2-38. 1998.

NUDI, A.H.; WAGENER, A.L.R.; FRANCONI, E.; SCOFIELD, A.L., SETTE, C.B. & VEIGA, A. "Validation of *Ucides cordatus* as a bioindicator of oil contamination and bioavailability in mangroves by evaluating sediment and crab PAH records". *Environment International*, 33, 315-327. 2007.

O'CONNOR, T.P. & PAUL, J.F. "Misfit between sediment toxicity and chemistry". *Mar. Poll. Bull.*, 40(1): 59-64. 2000.

ODUM, H.T. *Ecological and general systems: an introduction to systems ecology*. John Wiley & Sons. New York. 1994. 644p.

PAINTER, S. *Regional variability in sediment background metal concentrations and the Ontario Sediment Quality Guidelines*. NWRI Report No. 92-85. Burlington, Ont, Environmental Canada. 1992.

PECK, E. & PORROVECCHIO, J. "Challenge to ports: applying a watershed approach to local sediment management". *Third International Conference on Remediation of Contaminated Sediments*. New Orleans, Jan. 24-27, 2005. 40p.

PERINA, F.C. *Comparação entre os efeitos da toxicidade de sedimentos sobre invertebrados bentônicos e vegetação das áreas internas do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente*. Monografia de Iniciação Científica para a obtenção do bacharel em Biologia Marinha. 2006. UNESP Campus Experimental do Litoral Paulista. 56p.

PERINA, F.C. & ABESSA, D.M.S. "A Qualidade Ambiental dos Tributários do Sistema Estuarino de Santos e do Canal da Piaçaguera" III Encontro Nacional de Gerenciamento Costeiro (ENCOGERCO), realizado entre 28-30 de novembro de 2006, em Florianópolis, SC

PORTOS e NAVIOS. "Dias melhores virão. Preocupação com os gargalos logísticos deve levar governo a liberar mais verbas para obras de dragagem. Empresários do setor estimam mais trabalho em 2005". *Revista Portos e Navios*, no. 529. fevereiro de 2005. pp. 40-43

PRÓSPERI, V.A. *Comparação de métodos ecotoxicológicos na avaliação de sedimentos marinhos e estuarinos*. Tese de doutorado. 2002. Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo (USP) – São Carlos. 119p.

READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.-P.; CATINNI, C. & MEE, L.D. "Petroleum and PAH contamination of the Black Sea". *Marine Pollution Bulletin*, 44, p. 48-62. 2002.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F. & MELO, L.F.C. “Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos”. *Química Nova*, 27(5) 771-780. 2004.

RIBA, I., CASADO-MARTÍNEZ, C., FORJA, J.M., DELVALLS, T.A. “Sediment quality in the Atlantic coast of Spain”. *Environ Toxicol Chem.* 85:141–56. 2004a.

RIBA I, FORJA JM, GÓMEZ-PARRA A, DELVALLS TA. “Sediment quality in littoral regions of the Gulf of Cádiz: a triad approach to address the influence of mining activities”. *Environ Pollut.*132:341–53. 2004b.

RODRÍGUEZ-OBESO, O.; ALVAREZ-GUERRA, M.; ANDRÉS, A.; DELVALLS, T.A.; RIBA, I.; MARTÍN-DÍAZ, M.L. & VIGURI, J.R. “Monitoring and managing sediment quality and impact assessment in Spain in the past 10 years”. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 26, No. 3, pp. 252-260. 2007.

SÁFADI, R.S. “Resolução CONAMA 344/04: contaminantes e toxicidade, uma análise crítica”. *Anais do II Seminário sobre Dragagem: mercado, licenciamento e monitoramento ambiental.* 26, 27 e 28 de março de 2007 – Antonina – PR.

SEDNET. *The SedNet Strategy Paper.* The opinion of SedNet on environmentally, socially and economically viable sediment management. 2003. 22 pp. (www.SedNet.org).

SILVA, T.F.; AZEVEDO, D.A. & AQUINO NETO, F.R. “Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil”. *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 18, No. 3, 628-637. 2007.

SILVÉRIO, P.F. “Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guia de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório”. Tese de Doutorado. 2003. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo (USP). 132p.

SILVÉRIO, P.F.; FONSECA, A.L; BOTTA-PASCHOAL, C.M.R. & MOZETO, A.A. “Release, bioavailability and toxicity of metals in lacustrine sediments: a case study of reservoirs and lakes in Southeast Brazil”. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 8(3):313-322. 2005.

SILVÉRIO, P.F.; NASCIMENTO, M.R.L. & MOZETO, A.A. “Valores-Guias de qualidade de sedimentos de ambientes aquáticos continentais e valores de referência de metais e metalóides em sedimentos”. In: A.A. MOZETO; G.U. ARAGÃO & W.F. JARDIM. *Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. Projeto QualiSed. Parte 2, Capítulo 2.* 2006.

SIMPSON, S.L.; BATLEY, G.E.; CHARITON, A.A.; STAUBER, J.L.; KING, C.K.; CHAPMAN, J.C.; HYNE, R.V.; GALE, S.A.; ROACH, A.C. & MAHER, W.A. *Handbook for Sediment Quality Assessment.* CSIRO: Bangor, NSW. 2005. 122p.

SETKOVA, L.; HAJŠLOVA, J.; BERGQVIST, P.-A.; KOCOUREK, V.; KAZKA, R. & SUCHAN, P. “Fast isolation of hydrophobic organic environmental contaminants from exposed semipermeable membrane devices (SPMDs) prior to GC analysis”. *Journal of Chromatography A*, 1092, pp. 170-181. 2005.

SZEFER, P. “Application of chemometric techniques in analytical evaluation of biological and environmental samples”. Chapter 18. In: J. NAMIESNIK, W. CHRZANOWSKI, P. ZMIJEWSKA. *New Horizons and challenges in environmental analysis and monitoring.* Centre of Excellence in Environmental Analysis and Monitoring. Gdansk. 2003. 34 p.

TORRES, R.J. *Uma Análise Preliminar dos Processos de Dragagem do Porto de Rio Grande.* Dissertação de Mestrado em Engenharia Oceânica. 2000. Fundação Universidade Federal de Rio Grande - FURG. 190p. Site na internet: <http://br.geocities.com/rjtorres2000/dm/dragagem.html>

TORRES, R.J. & CALLIARI, L.J. “Evaluation of dredging activities in developing countries - overview of Brazilian ports”. *Anais do XVII Congresso Mundial de Dragagem*, Hamburgo, Alemanha, 27 de setembro a 01 de outubro de 2004. 8p. <http://br.geocities.com/rjtorres2000/arquivos/wd035.pdf>

UMBUZEIRO, G. “Ensaio de mutagenicidade: tendências atuais e uso como ferramenta de monitoramento”. *I Workshop sobre Ferramentas para o Monitoramento das Atividades de Dragagem.* 19 de outubro de 2006. São Paulo.

UNITED STATES ARMY CORPS OF ENGINEERS (USACE). *Dredging and Dredged Material Disposal.* Engineer Manual 1110-2-5025, Office, Chief of Engineers, Washington, 1983. DC. 96p.

UNITED STATES ARMY CORPS OF ENGINEERS (USACE). *Beneficial Uses of Dredged Material*. Engineer Manual 1110-2-5026, Office, Chief of Engineers, Washington, DC. 1987.

UNITED STATES ARMY CORPS OF ENGINEERS (USACE). *Chemical quality assurance for hazardous, toxic and radioactive waste (HTRW) projects*. Engineer Manual 200-1-6, Office, Chief of Engineers, Washington, DC. 1997. 112p.

UNITED STATES ARMY CORPS OF ENGINEERS. *Use of sediment quality guidelines (SQGs) in dredged material management*. Dredging Research Technical Note EEDP-04-29. 1998a. 14p.

UNITED STATES ARMY CORPS OF ENGINEERS – WATERWAYS EXPERIMENTAL STATION (USACE-WES). *Use of risk assessment in dredging and dredged material management*. Technical Note DOER-R1. Vicksburg, MS. 1998b. 12p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Determination of Mercury in sediment by cold vapor atomic absorption spectrometry*. Methods for the determination of metals in environmental samples. EPA 600/4-91/010. June 1991. 18p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Evaluating Environmental Effects of Dredged Material Management Alternatives - A Technical Framework*. USEPA/USACE EPA 842-B-92-008. Washington DC. 1992. 95p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Acid digestion of sediments, sludges and soils*. Method 3050B. Revision 2, December 1996a. 12p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Ultrasonic extraction*. Method 3550B. Revision 2, December 1996b. 12 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Silica Gel Clean-up*. Revision 3, December 1996c. 12p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)*. Method 8270C. Revision 3, December 1996d. 54 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils/sludges and solid wastes using thermal extraction/gas chromatography/mass spectrometry (TE/GC/MS)*. Method 8075A. Revision 3, December 1996. 23 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Evaluation of Dredged Material Proposed for Discharge in Waters of the U.S. – Testing Manual*. USEPA/USACE EPA-823-B-98-004. 1998a. 176p. Mais anexos.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Organochlorine pesticides by gas chromatography*. Method 8081B. Revision 1, January 1998b. 50 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Guidelines for Ecological Risk Assessment (GERA)*. EPA/630/R-95/002F. 1998c. 188p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Technical Basis for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Guidelines (EGSs) for the Protection of Benthic Organisms: Nonionic Organics*. EPA-822-R-00-001. 2000a. 175p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Equilibrium Partitioning Sediment Guidelines (ESGs) for the Protection of Benthic Organisms: Metal Mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver, and Zinc)*. EPA-822-R-00-001. 2000b. 121p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography*. Method 8081B. 56 pp. Revision 1, November 2000c. 44p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analysis: Technical Manual*. EPA-823-B-01-002. 2001. 208p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: PAH Mixtures*. EPA/600/R-02/013R. 2003. 175p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment*

Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Metal Mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver and Zinc). EPA/600/R-02/011R. 2005. 121p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Data Quality Assessment: Statistical Methods for Practitioners - EPA QA/G-9S*. EPA/240/B-06/003. 2006. 198p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Framework for metal risk assessment*. EPA-120/R-07/001. 2007. 171p.

VAN SICKLE, J. “Using mean similarity dendograms to evaluate classifications”. *Journal of Agricultural, Biological, and Environmental Statistics*. 2: 370-388. 1997.

WENNING, R.J.; BATLEY, G.E.; INGERSOLL, C.G. & MOORE, D.W. *Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments*. SETAC – Society of Environmental Toxicology and Chemistry. 2005. 783p.

WINFIELD, L.E. & LEE, C.R. *Dredged material characterization tests for beneficial use suitability*. DOER Technical Notes Collection (ERDC TN-DOER-C2). U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS, USA. 1999. 18p.

WHITFIELD, M. “The hydrolysis of ammonia ions in sea water - a theoretical study”. *Journal of Marine Biological Association*, UK 54: 565-580. 1974.

ZAMBONI, A.J. & ABESSA, D.M.S. “Tríade da qualidade de sedimentos”. Em Nascimento, I.A.; Sousa, E.C.P.M. & Nipper, M. (ed.) *Métodos em Ecotoxicologia Marinha*. Ed. Artes Gráficas e Indústria Ltda. São Paulo, 2002. p. 233-243.

Anexo

Ministério do Meio Ambiente
Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA

Resolução nº 344, de 25 de março de 2004

Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências.

TABELA III

NÍVEIS DE CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL A SER DRAGADO

POLUENTES		NÍVEIS 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 ¹	17 ¹	8,2 ²	70 ²	
	Cádmio (Cd)	0,6 ¹	3,5 ¹	1,2 ²	9,6 ²	
	Chumbo (Pb)	35 ¹	91,3 ¹	46,7 ²	218 ²	
	Cobre (Cu)	35,7 ¹	197 ¹	34 ²	270 ²	
	Cromo (Cr)	37,3 ¹	90 ¹	81 ²	370 ²	
	Mercurio (Hg)	0,17 ¹	0,486 ¹	0,15 ²	0,71 ²	
	Níquel (Ni)	18 ³	35,9 ³	20,9 ²	51,6 ²	
	Zinco (Zn)	123 ¹	315 ¹	150 ²	410 ²	
Pesticidas organo-clorados (µg/kg)	BHC (Alfa-BHC)	--	--	0,32 ³	0,99 ³	
	BHC (Beta-BHC)	--	--	0,32 ³	0,99 ³	
	BHC (Delta-BHC)	--	--	0,32 ³	0,99 ³	
	BHC (Gama-BHC/Lindano)	0,94 ¹	1,38 ¹	0,32 ³	0,99 ³	
	Clordano (Alfa)	--	--	2,26 ³	4,79 ³	
	Clordano (Gama)	--	--	2,26 ³	4,79 ³	
	DDD	3,54 ¹	8,51 ¹	1,22 ¹	7,81 ¹	
	DDE	1,42 ¹	6,75 ¹	2,07 ¹	374 ¹	
	DDT	1,19 ¹	4,77 ¹	1,19 ¹	4,77 ¹	
	Dieldrin	2,85 ¹	6,67 ¹	0,71 ¹	4,3 ¹	
	Endrin	2,67 ¹	62,4 ¹	2,67 ¹	62,4 ¹	
PCBs (µg/kg)	Bifenilas Policloradas - Totais	34,1 ¹	277 ¹	22,7 ²	180 ²	
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos PAHs (µg/kg)	GRUPO A	Benzo(a)antraceno	31,7 ¹	385 ¹	74,8 ¹	693 ¹
		Benzo(a)pireno	31,9 ¹	782 ¹	88,8 ¹	763 ¹
		Criseno	57,1 ¹	862 ¹	108 ¹	846 ¹
		Dibenzo(a,b)antraceno	622 ¹	135 ¹	6,22 ¹	135 ¹
	GRUPO B	Acenafeno	6,71 ¹	88,9 ¹	16 ²	500 ²
		Acenafieno	5,87 ¹	128 ¹	44 ²	640 ²
		Antraceno	46,9 ¹	245 ¹	85,3 ²	1100 ²
		Fenantreno	41,9 ¹	515 ¹	240 ²	1500 ²
		Fluoranteno	111 ¹	2355 ¹	600 ²	5100 ²
		Fluoreno	21,2 ¹	144 ¹	19 ²	540 ²
		2-Metilnftaleno	20,2 ¹	201 ¹	70 ¹	670 ¹
		Haftaleno	34,6 ¹	391 ¹	160 ²	2100 ²
		Pireno	53 ¹	875 ¹	665 ²	2600 ²
		Soma# de PAHs		1000		3000

considerando os 13 compostos avaliados.

Os valores orientadores, adotados na TABELA III, têm como referência as seguintes publicações oficiais canadenses e norte-americanas:

1 ENVIRONMENTAL CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables. , atualizado em 2002.

2 Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L. & Calder F.D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management 19 (1): 81-97.

3 FDEP (1994). Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters. Vol. I. Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines. Prepared for Florida Department of Environmental Protection - FDEP, Office of Water Policy, Tallahassee, FL, by MacDonald Environmental Sciences Ltd., Ladysmith, British Columbia. 1994.