



SETAC – Brazil

Avaliação de Metais Pesados na Baía de Paranaguá, PR, Brasil, sob Influência das Atividades Antrópicas

D. M. SANTOS,* J. A. T. BOSSINI, K. H. PREUSSLER, E. C. VASCONSELOS,
F. S. CARVALHO-NETO & M. A. S. CARVALHO-FILHO

Centro Universitário Positivo – UnicenP, Rua Prof. Pedro Viriato Parigot de Souza, 5300,
CEP 81280-330, Campo Comprido, Curitiba, PR

RESUMO

O estudo de metais pesados na coluna d'água é fundamental, pois pode contribuir de forma significativa para compreender a poluição de sistemas aquáticos, reafirmando-os como perigosos contaminantes tanto em escala local como global, por levarem stress às comunidades aquáticas e estarem associados a efeitos crônicos à saúde humana. Este trabalho teve por objetivo analisar os metais pesados presentes na água da Baía de Paranaguá. As amostras foram coletadas aleatoriamente em torno da Baía, totalizando dez amostras. Foi realizada a abertura das amostras, utilizando HNO_3 . Em cada amostra foram determinadas as concentrações de Ni, Fe, Se, Zn, Pb e Cu pelo método de espectrofotometria de absorção atômica. De todos os elementos analisados no presente estudo, apenas para o Se foram detectadas concentrações elevadas, acima do limite adotado pelo CONAMA 20/86, o que demonstra a necessidade de monitoramento desse elemento no meio ambiente e em suas fontes poluidoras.

Palavras-chave: Baía de Paranaguá, selênio, análise de água.

ABSTRACT

Assessment of the heavy metals in Paranaguá Bay, PR, Brazil, influenced by antropic activities

The study of heavy metals in the water column is fundamental, therefore it can contribute in a significant way for understanding the aquatic systems pollution, reassert itself into dangerous contaminants in local and global scale, leading to a stress of the aquatic communities and be associated to the chronic effect to human health. The present work had the aim of analyzing heavy metals found in the water in the Paranaguá Bay. The samples had been collected randomly around the Bay, totalizing ten samples. The opening of samples, using HNO_3 was done. In each sample the concentrations of Ni, Fe, Se, Zn, Pb and Cu had been determined by the atomic absorption spectrophotometer method. Of all elements analyzed in the present study, only to Se was detected raised concentrations, above the limit established by CONAMA 20/86, being necessary the monitoring of this element in the environment and in its polluting sources.

Key words: Paranaguá Bay, selenium, water analysis.

INTRODUÇÃO

Paranaguá é uma cidade de referência litorânea pela importância do Porto para a economia do Estado do Paraná. Possui um dos mais belos conjuntos arquitetônicos coloniais do Estado, extremamente valorizado em função da sua representatividade e de seu potencial turístico.

O aumento da população, com o correspondente crescimento das atividades agrônômicas e industriais e do Porto de

Paranaguá, vem modificando a conformação do contorno da Baía. Há preocupações com as condições ambientais do sistema (Silva *et al.*, 2003), pois 27% do volume total das mercadorias exportadas pelo porto corresponde a materiais perigosos ao meio ambiente. Entre esses destacam-se: derivados de petróleo, produtos químicos, sal, minérios, óleos vegetais, adubos, papel e os resíduos da soja. No caso de algum acidente, fatalmente as águas da baía e suas margens sofreriam danos irreversíveis (Martin, 1992, *apud* Caneparo, 1999).

*Corresponding author: Dayana Moscardi dos Santos, e-mail: bioday@hotmail.com.

Em ambientes aquáticos, a distribuição de elementos e compostos químicos, contaminantes ou não, é controlada por processos químicos, físicos e biológicos que, em última análise, determinam sua concentração na coluna de água, nos sólidos suspensos e nos sedimentos (Bennett, 1987, *apud* Sá, 2003). No ambiente marinho, os metais se distribuem na água, nos sedimentos e nos organismos por meio de vários processos físico-químicos e biológicos (Amado *et al.*, 1994). A remoção dos metais da coluna d'água e sua deposição nos sedimentos depende, portanto, de fatores como floculação, condições de pH, condições redox, interação com materiais particulados e dissolvidos, orgânicos e inorgânicos (Bennett, 1987, *apud* Sá, 2003).

Vários estudos foram realizados sobre metais que contaminam o ambiente marinho. Trata-se de metais provenientes de fontes antropogênicas, como despejos industriais, lixo doméstico e emissões atmosféricas (Amado *et al.*, 1994).

Sá (2003) realizou um estudo sobre a distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e as atividades de dragagem no complexo estuarino da Baía de Paranaguá (PR). O autor considerou que os teores de arsênio, cobre, cádmio, cromo, mercúrio, níquel, chumbo e zinco apresentaram concentrações elevadas, sendo que apenas o chumbo não apresentou concentrações acima do limite crítico adotado (Legislação Canadense).

A poluição por metais pesados está associada, por um lado, a metais presentes na forma dissolvida ou à matéria

particulada em suspensão na coluna de água; por outro, ao plâncton, pelo fato de os metais ingeridos pelos moluscos acumularem-se preferencialmente nos tecidos viscerais. Torna-se assim importante conhecer a quantidade de metal na forma livre iônica dissolvida que é, freqüentemente, muito menor do que o conteúdo total. O sedimento em suspensão é o principal meio de transporte dos metais na água. Em seguida, esses poluentes são depositados novamente em sedimentos do fundo, importantes reservatórios desses elementos para contaminação da coluna d'água e da biota (Amado Filho *et al.*, 1999).

Assim como as baías de Guanabara e a de Santos, a maioria dos ambientes costeiros tem sido afetada por diferentes tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos. Portanto, a avaliação dos efeitos potenciais de cada contaminante e de sua interação com as algas constitui importante abordagem ecotoxicológica (Amado *et al.*, 1994).

O presente estudo apresentou como principal propósito a análise dos metais pesados presentes na água da Baía de Paranaguá, correlacionando os parâmetros analisados com o meio ambiente, saúde e de acordo com a Legislação vigente.

MATERIAL E MÉTODOS

Os pontos de coleta foram selecionados com base na carta náutica nº 1824 da Baía de Paranaguá. Ao todo foram dez pontos aleatórios em torno da Baía de Paranaguá (Figura 1), devidamente registrados com o auxílio de um GPS (Global Positioning System).



Figura 1 — Complexo estuarino da Baía de Paranaguá (FCL e LCL Cargas Marítimas, 2004).

As amostras foram coletadas em fevereiro de 2004, quando a temperatura no município de Paranaguá atingiu média de 22°C e com condições de maré de 0,8 m. Cada amostra foi coletada em vidro estéril devidamente identificado, sendo que no momento da coleta foram medidos valores de pH (phmetro), salinidade (com o auxílio de um salinômetro) e temperatura da água. Em seguida foram acondicionadas em gelo e transportadas até o laboratório em Curitiba.

Em Curitiba, as amostras foram levadas para o Laboratório de Toxicologia do Centro Universitário Positivo, onde foi realizada a abertura das amostras. O primeiro passo foi filtrar a amostra com o auxílio de um filtro Milipore tipo ME 25/21 0,45 µ e uma bomba a vácuo. Em seguida foram retirados 100 ml de cada amostra, adicionado-se 20 ml de ácido nítrico P. A. e levando ao aquecimento em chapa até evaporar 60 ml da solução. Após atingir a temperatura ambiente, foram adicionados 40 ml de água ultrapura, a fim de obter uma solução final de 100 ml de amostra para análise, permanecendo armazenada em balão volumétrico.

A leitura dos metais pesados presentes na água foi demonstrada através do Atomic Absorption Spectrophotometer AA-6800 Shimadzu. No presente estudo, foram analisados os seguintes metais: selênio, chumbo, ferro, níquel, zinco e cobre. Os gases utilizados para a leitura foram o acetileno e ar comprimido em análise de chama com lâmpadas de cátodo oco.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de metais pesados em águas marinhas envolve um instrumental bastante complexo devido às concentrações muito baixas, exigindo também alta frequência de amostragem

em função das variações bruscas que podem ocorrer nessas concentrações (Haug *et al.*, 1979, *apud* Guimarães *et al.*, 1982).

O sedimento em suspensão é o principal meio de transporte dos metais nas águas. Em seguida, esses poluentes são depositados novamente em sedimentos de fundo, importantes reservatórios desses elementos para a contaminação da coluna d'água e da biota (Amado Filho *et al.*, 1999).

O equipamento de absorção atômica utilizado para a leitura das amostras não abrangeu com precisão valores inferiores a 1 ppm, estando assim fora dos padrões de confiabilidade do aparelho.

Os resultados na análise deste trabalho são apresentados na Tabela 1. Foi utilizada como referencial a resolução nº 20, art. 8º do CONAMA de 18 de junho de 1986, que estabelece os teores máximos (mg/L) permitidos de metais pesados em águas salinas.

A análise de Ni das amostras apresentou concentrações inferiores ao nível de detecção do aparelho. Esse fato foi apontado por Fresenius *et al.* (1988), quando citam que o níquel ocorre em águas naturais somente em traços. O níquel pode estar contido em águas residuais de indústrias químicas, produção de metal ou mineração. Este elemento é um dos metais pesados mais móveis. Uma vez que Sá (2003) encontrou concentrações desse elemento acima do limite em sedimentos nesta mesma área, sugere-se que o níquel está ligado ao sedimento, formando complexos.

Já as concentrações de Zn, Cu, Fe e Pb encontradas nas amostras, apesar de detectadas pelo equipamento de Absorção Atômica, também apresentaram, em sua maioria, níveis inferiores ao padrão de confiabilidade do equipamento (1 ppm).

Tabela 1 — Teores para os metais pesados analisados, expressos em ppm (mg/L), e teores máximos adotados pelo CONAMA 20/86.

Amostras	Ni	Zn	Cu	Fe	Pb	Se
Teores máximos (mg/L)	0,1	0,17	0,05	0,3	0,01	0,01
1	Não detectado	0,216	0,055	0,618	0,019	2,763
2	Não detectado	0,453	0,056	0,709	0,020	2,628
3	Não detectado	0,289	0,054	0,501	Não detectado	2,589
4	Não detectado	0,148	0,066	0,4956	Não detectado	2,570
5	Não detectado	0,426	0,071	0,4191	Não detectado	2,551
6	Não detectado	0,414	0,073	0,649	Não detectado	2,480
7	Não detectado	Não detectado	0,083	0,445	Não detectado	2,409
8	Não detectado	0,006	0,098	0,458	Não detectado	2,409
9	Não detectado	Não detectado	0,096	0,599	Não detectado	2,178
10	Não detectado	Não detectado	0,107	1,043	Não detectado	2,088

A partir das baixas concentrações desses metais nas amostras, pode-se sugerir que os sedimentos de fundo são melhores indicadores para análise de metais pesados porque permanecem, enquanto as águas estão sempre se renovando.

Contudo, embora esses metais não tenham sido detectados em níveis altos na água da Baía de Paranaguá, é necessário avaliar sua bioacumulação em organismos dessa região.

Os níveis de selênio obtidos nesta análise foram elevados em todos os pontos de coleta (Tabela 1). Esses valores ultrapassaram consideravelmente os níveis máximos estabelecidos pelo CONAMA, de 0,01 mg/L em águas salinas.

Como esse elemento está presente na composição de tintas antiincrustantes para embarcações, é possível que esta seja uma fonte importante de selênio nas águas da Baía de Paranaguá.

Segundo a pesquisadora da UFSC Anabelle Aruya Garcia, a tinta antiincrustante usada nas embarcações de madeira da Lagoa da Conceição e Canal da Barra está poluindo as águas com metais pesados (Martins, 2000).

De acordo com os dados apontados por Martin (1992), *apud* Caneparo (1999), entre os materiais perigosos ao meio ambiente exportados via Baía de Paranaguá estão os resíduos de soja.

O Porto de Paranaguá exportou em 2003 cerca de 5.931.950 toneladas de soja (APPA, 2004). Tendo em vista esse grande fluxo de soja no Porto, sugere-se que os altos níveis de selênio encontrados na água também possam ser provenientes do selênio presente na soja.

O selênio é severamente tóxico para peixes e invertebrados aquáticos, é conhecido por produzir tumores em animais e é listado como carcinogênico. Este elemento é um nutriente essencial para humanos, mas é tóxico em quantidades excessivas, desencadeando no homem sintomas similares aos do arsênio (Sittig, 1980).

No mês em que a coleta foi realizada, os níveis de precipitação foram elevados. Sugere-se que os níveis de selênio encontrados possam estar relacionados ao fato de os oceanos receberem poluentes provenientes da deposição atmosférica e de efluentes industriais e domésticos despejados nos rios.

Segundo Andrade Engenharia (1998), *apud* Caneparo (1999), na região portuária, composta pelo porto propriamente dito e indústrias a ele ligadas, a instalação dessas atividades modificou os cursos de drenagem do local, e também observaram-se a poluição do ar e a contaminação do meio aquático por produtos químicos gerados pelas indústrias aí instaladas, como, por exemplo, a Catallini e a Petrobras.

Diante do resultado obtido, sugere-se um estudo aprofundado sobre este metal, uma vez que em concentrações

elevadas na coluna d'água está biodisponível para a biota, afetando o ecossistema como um todo. Sendo assim, sugerem-se fontes hipotéticas para esse elemento, como: tintas incrustantes dos cascos das embarcações, resíduos de soja, efluentes industriais, domésticos e de refinarias.

Ressalta-se a importância da realização de futuras pesquisas desenvolvidas na Baía de Paranaguá em relação a metais pesados, principalmente o selênio, pelos altos níveis encontrados, muito superiores aos valores estabelecidos pela legislação.

Agradecimentos — Ao Centro Universitário Positivo, pelo apoio e por ser uma instituição competente que preza pela qualidade e desenvolvimento científico.

REFERÊNCIAS

- AMADO, G. M., KAREZ, C. S. & PFEIFFER, W. C., 1994, Algas e poluição por metais. *Ciência Hoje*, 18(105): 21-24.
- AMADO FILHO, G. M., REZENDE, C. E. & LACERDA, L. D., 1999, Poluição da baía de Sepetiba já ameaça outras áreas. *Ciência Hoje*, 25(149): 46-49.
- APPA – Associação dos Portos de Paranaguá e Antônia. *Cais comercial*. Disponível em: <http://www.pr.gov.br/portos/Acesso> em 4 mai. 2004.
- CANEPARO, S. C., 1999, *Manguezais de Paranaguá: uma análise da dinâmica espacial da ocupação antrópica 1952-1996*. Tese de Doutorado em Meio Ambiente e Desenvolvimento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 263 p.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução nº 20 de junho de 1986*. O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, no uso das atribuições que lhe confere o art. 7º, inciso IX, do decreto 88.351, de 1º de junho de 1983, e o que estabelece a resolução CONAMA nº 003, de 5 de junho de 1984.
- FRESENIUS, W., QUENTIN, K. E., SCHNEIDER, W., 1988, *Water analysis*. Springer-Verlag, Stuttgart, 804p.
- GUIMARÃES, J. R. D., LACERDA, L. D. TEIXEIRA, V. L., 1982, Concentração de metais pesados em algas bentônicas da Baía da Ribeira, Angra dos Reis, com sugestão de espécies monitoras. *Rev. Brasil. Biol.*, Rio de Janeiro, 42(3): 553-557.
- MARTINS, C. *Metais pesados poluem água na Lagoa*. Disponível em: <http://an.uol.com.br/ancapital/2000/ago/04/Acesso> em: 6 maio 2004.
- SÁ, F., 2003, *Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no complexo estuarino da baía de Paranaguá (PR)*. Dissertação de Mestrado em Geologia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Sul, 106p.
- SILVA, L., MANGRICH, A. S., BARRETO, R. A., SANTOS, E. J. & HERRMANN, A. B. *Determinação de metais pesados em sedimentos da Baía de Paranaguá*. Disponível em: <http://www.sbgq.org.br/ranteriores/23/resumos/1386/>. Acesso em: 22 set. 2003.
- SITTIG M., 1980, Selenium, pp. 324-328. In: *Priority toxic pollutants: Health impacts and allowable limits*. Noyes Data Corp., New Jersey.