

# Teor de detergentes em sedimentos do Estuário e Baía de Santos

Denis M. S. Abessa<sup>1</sup> & Eduinetty C. P. M. Sousa<sup>1</sup>

**Resumo ? Detergentes são componentes do esgoto doméstico, sendo introduzidos no sistema estuarino de Santos por diferentes fontes, como o emissário submarino, águas pluviais, favelas, canais, valas e outras fontes difusas. Neste trabalho, foi avaliada a presença destes compostos nos sedimentos marinhos e estuarinos de Santos, por meio de análise por MBAS. Foram observadas concentrações variando entre 0 e 13 ?g/g, com maiores valores na área próxima ao emissário e no Canal de São Vicente. Os resultados indicaram ainda contaminação sistemática dos sedimentos da região, de modo que detergentes devem ser considerados entre as substâncias prioritárias quando do estabelecimento de políticas ambientais para os corpos hídricos da Baixada Santista.**

**Palavras chave ? detergentes, MBAS, sedimentos, Santos.**

## I. INTRODUÇÃO

Detergentes são substâncias tensoativas, capazes de agir sobre as membranas diminuindo sua tensão superficial [1]. Por causa dessas características, desde meados do século XX os detergentes têm sido utilizados como agentes limpantes e emulsificantes, tanto na indústria como em residências [2].

Devido ao amplo uso doméstico, os detergentes são comumente descartados através da rede de esgotos e de águas pluviais, sendo continuamente introduzidos no ambiente tanto por fontes difusas quanto por fontes pontuais.

No sistema estuarino de Santos, embora alguns estudos realizados nas décadas de 70 e 80 tenham demonstrado a presença de detergentes em águas [3] e sedimentos [4], indicando que certas áreas do estuário já se encontravam bastante contaminadas, historicamente pouca importância tem sido dada à presença desses compostos, devido à comprovada poluição da região por substâncias de origem industrial [3].

Desde então, ocorreram mudanças drásticas no aporte de detergentes para o sistema estuarino de Santos, com a intensa ocupação das margens dos canais de Santos e São Vicente e o início da operação do emissário submarino. Uma vez que os programas de monitoramento e controle da poluição realizados na Baixada Santista não priorizaram esses compostos, poucas informações foram geradas em relação às alterações no aporte e à situação atual quanto à contaminação por detergentes.

No entanto, existem hoje na região diferentes fontes de contaminação por detergentes, como o emissário submarino de esgotos, que se abre no meio da Baía de Santos; as favelas localizadas nas margens do estuário, os canais, as casas e edifícios não ligados à rede de esgotos, a rede de águas pluviais, entre outros.

O presente estudo teve como objetivo analisar a presença de detergentes nos sedimentos do sistema estuarino de Santos, estimar o grau de contaminação atual e verificar se as mudanças ocorridas nos últimos vinte anos influenciaram de alguma maneira os padrões de contaminação existentes anteriormente. Os sedimentos foram escolhidos como objeto de estudo pois pesquisas anteriores [2] mostram que tensoativos tendem a se adsorver nas partículas e precipitar no fundo, acumulando-se nos sedimentos, de modo a fornecer informações mais confiáveis do que as obtidas na coluna d'água.

## II. MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletados sedimentos em 24 estações, englobando a Baía de Santos, os canais de São Vicente e Santos e ainda uma estação no Canal de Bertioga (Fig. 1).

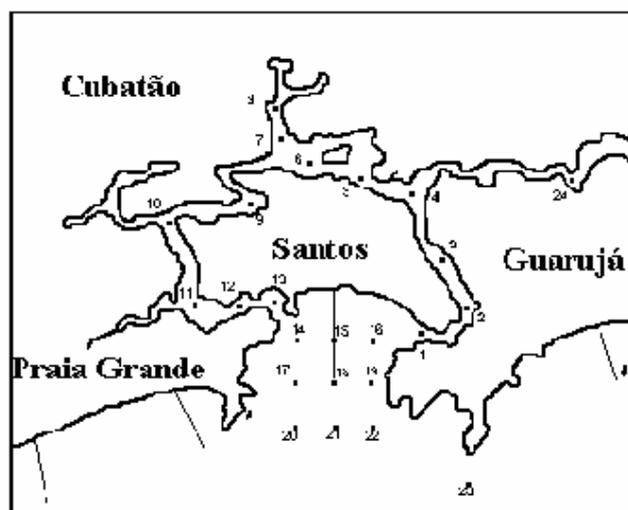


Fig. 1. Esquema indicando os pontos de coleta de sedimento.

Os sedimentos foram coletados utilizando-se um pegador de fundo do tipo Petersen. Do material coletado, foram retiradas alíquotas da camada superficial de 2 cm. As amostras foram transferidas para frascos de vidro âmbar, imediatamente resfriadas para 4 °C e transportadas para laboratório, onde foram armazenadas congeladas a -22 °C.

Os detergentes foram extraídos pelo método da elutriação descrito por [6] a partir de adaptação do procedimento desenvolvido por [7]. A elutriação consiste na ressuspensão do sedimento em água, assumindo que durante o processo os contaminantes passam do sedimento para a água utilizada

<sup>1</sup> IOUSP. E-mail: [dmabessa@zipmail.com](mailto:dmabessa@zipmail.com)  
Proc. Fapesp 98/00808-6.

para ressuspendê-lo. Dez gramas de sedimento foram introduzidos em um béquer de 2 litros, contendo 1 litro de água destilada. A mistura foi agitada por 2 horas, com auxílio de agitador magnético, e então deixada decantar por cerca de 6 horas. Após este período, uma alíquota do sobrenadante foi retirada e diluída em 100 vezes em água destilada.

Em seguida, foram realizadas as análises, de acordo com método MBAS (Methylen Blue Active Substances), descrito por [8]. Este método é simples, rápido e barato, e utiliza o princípio de que os tensoativos possuem afinidade com o corante azul de metileno, reagindo com ele após serem separados da água. Além disso, o MBAS é recomendado pelo Ministério da Saúde para análise de tensoativos presentes em amostras, segundo a Portaria 112 de 1982 [9], e fornece uma boa estimativa dos teores de detergentes em sedimentos [6].

Primeiramente, 100 ml de cada elutriato diluído foram transferidos para funis de separação, onde se procedeu à extração dos tensoativos, segundo método padronizado para amostras líquidas [8]. Algumas gotas de NaOH foram adicionadas ao conteúdo de cada funil, e em seguida 1 ml de indicador fenolftaleína, conferindo uma coloração rosada à solução. O pH foi neutralizado pela adição de gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N, o que pôde ser visualizado pela perda da coloração.

Após esta etapa, foram adicionados 10 ml de CHCl<sub>3</sub> (clorofórmio) e 25 ml de solução reagente azul de metileno a cada funil de separação. A mistura foi fortemente agitada por 60 segundos e deixada em descanso para que as fases fossem separadas, e a fase mais densa contendo clorofórmio foi drenada para um segundo funil de separação. Em seguida, a extração foi repetida mais duas vezes, pela adição de 10 ml de CHCl<sub>3</sub>, agitação por 60 segundos e drenagem para o funil de separação.

Os extratos foram combinados numa segunda série de funis, e então em cada um foram adicionados 50 ml de solução de lavagem (previamente preparada). A mistura foi fortemente agitada por 60 segundos e a fase contendo o clorofórmio, mais densa, foi drenada para balões volumétricos. A lavagem foi repetida mais duas vezes, pela adição de 10 ml de CHCl<sub>3</sub>, agitação da mistura e drenagem para o mesmo balão volumétrico. Em seguida, o volume de cada balão foi completado até 100 ml pela adição de clorofórmio e uma alíquota foi retirada e lida em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 652 nm, contra um branco de clorofórmio.

Os resultados de absorvância para cada amostra foram lidos contra uma curva-padrão para detergentes (absorvância X concentração) previamente preparada [6], e assim foram obtidas as concentrações nos elutriatos. Os valores representavam a quantidade de detergentes em 10 g de sedimento, e assim, para se estimar a concentração em um grama, bastou dividir os valores por 10.

### III. RESULTADOS

O resultado das análises está na tabela 1. As amostras 4, 17 e 19 não foram analisadas devido à contaminação ocorrida acidentalmente durante a manipulação. Foi observada contaminação nos sedimentos da região de Santos, com teores de detergentes variando entre 0,977 e 13,678 µg/g de

MBAS. Os valores mais altos foram encontrados na saída do emissário submarino, na Baía de São Vicente e próximo aos lixões de Alemoa e Sambaiautuba.

TABELA I  
RESULTADO DAS ANÁLISES MOSTRANDO AS ABSORBÂNCIAS CORRIGIDAS PARA O BRANCO E A CONCENTRAÇÃO DE DETERGENTES (MBAS) NOS SEDIMENTOS DE SANTOS

Est.	Absorvância	Conc. (µg/g)
1	0,002	0,977
2	0,006	2,931
3	0,003	1,4665
5	0,007	3,419
6	0,011	5,373
7	0,007	3,419
8	0,006	2,931
9	0,005	2,442
10	0,015	7,3275
11	0,01	4,885
12	0,005	2,442
13	0,023	11,235
14	0,008	3,908
15	0,016	7,816
16	0,003	1,4665
18	0,028	13,678
20	0,014	6,839
21	0,09	4,3965
22	0,013	6,3505
23	0,01	4,885
24	0,011	5,373

Para uma melhor visualização e compreensão dos resultados, os dados foram plotados na Fig. 2, que mostra as tendências de distribuição espacial das concentrações de detergentes nos sedimentos da região.

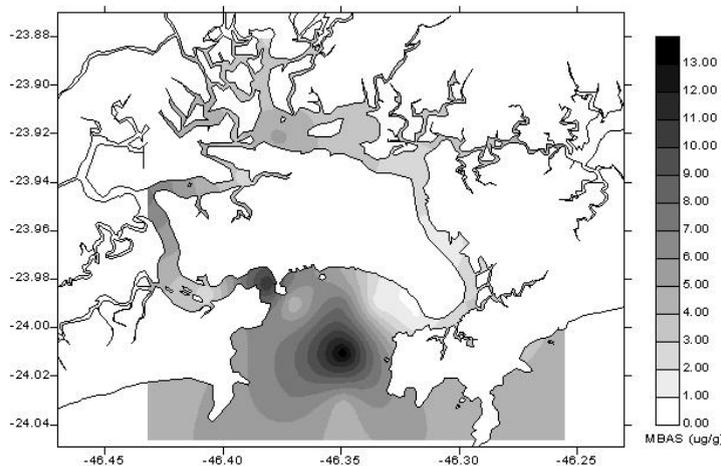


Fig. 2. Distribuição espacial de detergentes (MBAS) nos sedimentos da região de Santos (teores em µg/g).

### IV. DISCUSSÃO

Os resultados indicam a existência de contaminação sistemática por detergentes, com altas concentrações ocorrendo na maior parte do Canal de São Vicente e

principalmente na Baía de Santos. A contaminação na baía foi bastante relacionada com a descarga do emissário submarino, que parece funcionar como a principal fonte de detergentes para a região. Já no Canal de São Vicente, as principais fontes devem ser os lixões, na porção mais interna, e o despejo direto de esgoto proveniente das ocupações urbanas situadas nas margens do canal, na sua porção média e inferior.

Anteriormente, concentrações de MBAS entre 0,5 e 10 ?g/g haviam sido observadas nos sedimentos da região [4]. Entretanto o autor encontrou os maiores valores na região interna do Canal de Santos, com baixos teores na Baía de Santos. Após comparação de seus resultados com aqueles obtidos no presente estudo, é possível verificar que embora os níveis de contaminação permaneçam comparáveis ao longo do tempo, houve uma mudança drástica no padrão da contaminação e conseqüentemente na localização das áreas mais críticas. O Canal de Santos, antes considerado poluído por tensoativos, hoje em dia possui teores baixos de detergentes em seus sedimentos, enquanto o Canal de São Vicente e a Baía de Santos, anteriormente pouco contaminadas, hoje correspondem às áreas com maiores concentrações. Além disso, a contaminação atual está bastante espalhada pelo sistema, ao contrário da situação anterior, quando a contaminação era bastante localizada.

As mudanças observadas parecem refletir as alterações ocorridas nos últimos vinte anos, como o início da operação do emissário submarino de esgotos, o crescimento da ocupação nas margens do Canal de São Vicente e a cessação do bombeamento das águas da Billings para a Baixada.

Mais recentemente foi determinada a existência de contaminação por LABs, ou alquil benzeno lineares, nos sedimentos de Santos [10]. Foram verificadas concentrações entre 16,94 e 430,63 ng/g, com os maiores valores ocorrendo na saída do emissário e pontos de contaminação moderada a forte nas áreas próximas ao lixão de Alemoa e na confluência dos canais de Bertioiga e de Santos. Esses resultados, embora válidos para somente uma classe específica de detergentes, mostraram um padrão bastante semelhante ao observado no presente estudo, corroborando nossas observações.

As evidências obtidas neste trabalho e também na literatura disponível sugerem que devido à contaminação sistemática por detergentes observada nos sedimentos de Santos, à presença de diversas fontes locais desses compostos, e ao fato dessas substâncias serem tóxicas para a biota [1] e possuírem degradação mais lenta em água do mar [11], os detergentes devem passar a ser considerados contaminantes relevantes para a região, sendo incluídos na lista de substâncias prioritárias para monitoramento, controle e redução de emissões.

Como sugestões a serem consideradas em futuros planos de recuperação, podem ser citadas a ligação das residências situadas nas margens do estuário à rede coletora de esgotos, a transferência de ocupações situadas em áreas de mangue para áreas mais adequadas dos pontos de vista ambiental e sócio-econômico, e a realização efetiva de operações caça-esgoto. Outra sugestão a ser considerada é a possibilidade de modernização na estação de pré-condicionamento de esgotos de Santos, com a implantação de um sistema de tratamento

primário, o que já é suficiente para evitar a contaminação do ambiente pela descarga do emissário de esgotos, segundo [12].

## REFERÊNCIAS

- [1] Mastroti, R. R. *Toxicidade e biodegradabilidade de tensoativos aniônicos em água do mar*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 111p.1997.
- [2] Stoll, J. M. A. *Fluorescent whitening agents in natural waters*. Doctorate dissertation. Swiss Federal Institute of Technology Zurich. ETH n° 12355. Zurich, Swiss. 1997. 115p.
- [3] Silveira, M. A. V.; Pereira, N. & Tommasi, L. R. "Resultados preliminares sobre os teores de detergentes aniônicos na Baía e Estuário de Santos". *Bolm. Inst. oceanogr.*, S Paulo, vol. 31, No 2, pp. 95-99. 1982.
- [4] Tommasi, L. R. *Considerações ecológicas sobre o Sistema Estuarino de Santos, SP*. Tese de Livre Docência. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. São Paulo, SP. 1979. 2 vols.
- [5] CETESB. *Sistema Estuarino de Santos e São Vicente*. Relatório Técnico CETESB. São Paulo, SP. 2001. 178p.
- [6] Abessa, D. M. S. *Avaliação ecotoxicológica da qualidade dos sedimentos da região estuarina de Santos-SP*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. "em preparação".
- [7] Burton, G. A., Jr. "Assessing contaminated sediments". *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, n. 10. pp. 1862-1863. 1992.
- [8] APHA, AWWA & WPCF. "5540 – Surfactants." *In: Standard Methods for examination of water and wastewater*. 16<sup>th</sup> ed., Maryland, Port City Press, 1268p. 1985.
- [9] Brasil. Ministério da Saúde. Portaria, n° 112. *Referente substâncias tensoativas aniônicas, utilizadas na composição de saneantes de qualquer natureza, devem ser biodegradáveis*. Brasília, Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Seção 1, pt 1. p. 1094. 1982.
- [10] Medeiros, P. M. *Avaliação da origem de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos de Santos e São Sebastião*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. São Paulo, SP. 2000. 102p.
- [11] Mastroti, R. R.; Sousa, E. C. P. M.; Abessa, D. M. S. & Sass, V. "Avaliação preliminar da biodegradabilidade de tensoativos aniônicos em água do mar". *Rev. bras. oceanogr.* Vol. 46, no 2, pp. 187-193. 1998.
- [12] León, V. M.; González-Mazo, E.; Pajares, J. M. F.; Gómez-Parra, A. "Vertical distribution profiles of linear alkylbenzene sulfonates and their long-chain intermediate degradation products in coastal marine sediments". *Environ. Toxicol. Chem.* Vol. 20. No 10. Pp. 2171-2178. 2001.