

RESULTADOS PRELIMINARES SOBRE OS TEORES DE DETERGENTES ANIÔNICOS NA BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS*

Maria Angela Valin da SILVEIRA¹, Norival PEREIRA² & Luiz Roberto TOMMASI²

¹ CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

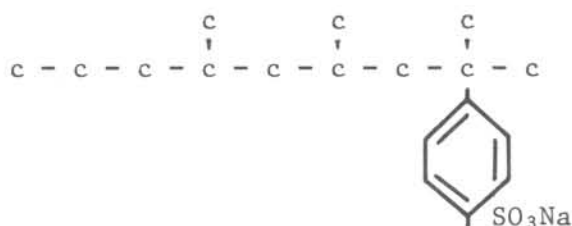
² Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo

Synopsis

The highest level of detergents was obtained in the interior of the Santos Channel, in front of Channel 6 and also in the vicinity of the Santos ocean outfall diffuser. There are thus three principal sources of detergents in this region: a. the Cubatão industrial complex, and the Billings reservoir; b. the city of Santos (unauthorized sewage connections); c. the ocean outfall. Detergent levels obtained vary between 0.11 and 0.97 ppm ABS.

Introdução

O uso indiscriminado de detergentes sintéticos cresceu bastante nestas últimas décadas. As indústrias produtoras têm usado como agente tensoativo um alquilbenzeno sulfonato, classificado como aniônico, ou seja:



A estrutura acima é a para-dodecylbenzenosulfonato de sódio, que apresenta um carbono quartenário que torna esses derivados pouco biodegradáveis (Bunch & Chambers, 1967). A produção nacional prevista para 1974 era de 40×10^3 toneladas de detergentes líquidos e 110×10^3 toneladas de detergentes sólidos, produzidos pelas duas maiores indústrias do país. O Estado de São Paulo utilizou cerca de 40% desse total, com um consumo de 2,5 kg per capita por ano (Fukuda, 1974).

Há poucos dados disponíveis na literatura especializada sobre as concentrações de surfactantes nas águas costeiras. Tem havido maior preocupação com as águas de rios, de lagos e de abastecimento. Nas águas internas, os maiores problemas

com o uso de detergentes são estéticos (espuma e odor) e os surgidos nas estações de tratamento (coagulação e sedimentação) (Vaughn & Falkenthal, 1956).

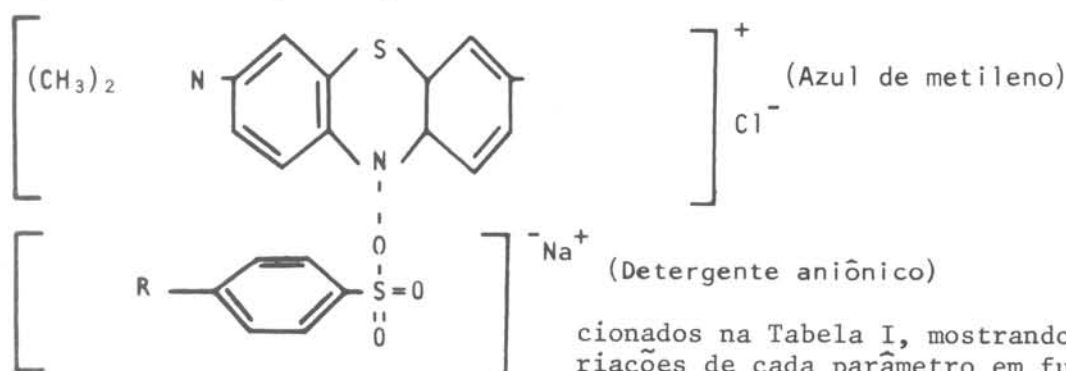
Para as águas marinhas, o problema assume, mais, um caráter ecológico. Pybus (1973) registra a ação de ABS (alquilbenzeno sulfonato-ramificado) na mortalidade dos zoósporos de *Laminaria alenarina*, evidenciando um possível ataque direto aos flagelos, além de redução na densidade de gametófitos, o que pode levar a graves consequências ao ecossistema. Navas-Pereira *et al.* (1979) encontram uma CL_{50}^{96h} com teste estático de 232 ppm para copépodo, trabalhando com detergente comercial, e de 175 ppm para ostrácodo, com um detergente próprio para laboratório. Swedmark *et al.*, (1971) avaliaram as diferentes susceptibilidades de três grupos sistemáticos a alguns surfactantes. Para peixes, o CL_{50}^{96h} varia de 1 a 6,5 ppm; para bivalves, a variação é de 5 a 100 ppm, sendo *Pecten maximus* o mais sensível e *Mytilus edulis* o mais resistente (em 10 ppm por 3 dias, o marisco perde a sua atividade bissal). Observaram, entretanto, um alto grau de tolerância para os crustáceos, com CL_{50}^{96h} variando de 25 a 100 ppm. Testes efetuados por Zuim & Mendes (1980), usando amostras obtidas na região de Ubatuba (SP), demonstram que o *Perna perna* não sobrevive mais que 24 horas em concentrações de 20 ppm de um ABS comercial. Silveira *et al.* (no prelo) avaliaram a capacidade de recuperação (locomoção e fixação) de *Littorina flava* quando submetidas a doses de um

* Trabalho realizado com auxílio do CNPq, Processo 2222-0648/78.

detergente comercial, verificando que, a 560 ppm, 50% dos exemplares apresentava recuperação em 48 horas de teste. Os mesmos autores encontraram uma CL_{50} para *Artemia salina* adulta de 140 ppm e de 203 ppm para nauplius de *Artemia salina*. Tommasi (1979) classificou a região da Baía e Estuário de Santos como altamente poluída e eutrofizada. Pereira & Tommasi (no prelo), trabalhando com organoclorados, confirmaram aquela colocação. O presente trabalho visa a avaliar qual a contribuição dos agentes tensoativos nesse quadro, alertando para os níveis encontrados.

Material e métodos

Os pontos de coleta (Fig. 1) foram determinados de forma a se obter uma representatividade da região. O transporte até os pontos foi feito pelo barco "Emília", do Instituto Oceanográfico da USP, no período de 17 a 21/03/80. Os dados de temperatura e salinidade foram obtidos através de termosalinômetro. As amostras para determinação dos tensoativos aniônicos foram feitas à superfície, conservadas sob refrigeração até a análise em laboratório. Para a análise, efetuada com duplicatas, empregou-se a técnica de Longwell & Maniece (1955), baseada na ligação do radical sulfônico do tensoativo aniônico ao azul de metileno, formando um complexo colorido extraível por clorofórmio, ou seja:



A absorvância foi medida a 650 μm em espectrofotômetro PMQ-II da Zeiss. A extração e a leitura foram realizadas dentro de 24 horas após a coleta. Foram realizados testes de avaliação do método, utilizando-se padrões de ABS como contaminantes, em água do mar.

Resultados

Os resultados das análises de salinidade (S°/oo) e temperatura ($T^\circ\text{C}$) estão rela-

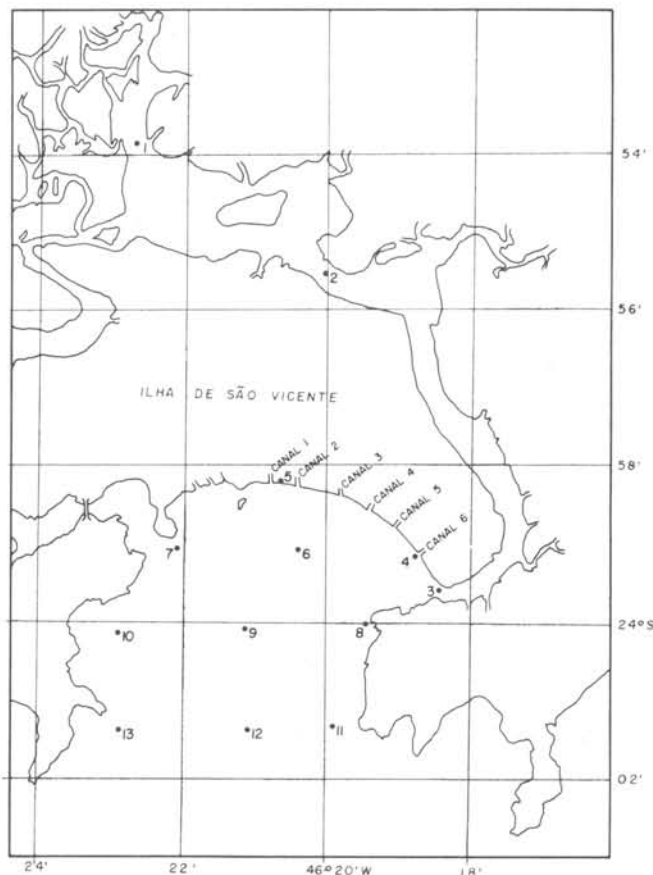


Fig. 1. Mapa da região estudada com os pontos de amostragem.

cionados na Tabela I, mostrando as variações de cada parâmetro em função da profundidade local.

Durante o período de coleta, observou-se as condições de maré para cada ponto amostrado, procurando-se evidenciar, assim, a ação da entrada (ou saída) de água costeira na baía e no estuário. Os dados obtidos estão na Tabela I. Os resultados das análises de detergentes nos diversos pontos amostrados estão relacionados na Tabela II. Pelos dados apresentados, observa-se o decréscimo da concentração de ABS (pon-

to 1 - 0,97 ppm) com a proximidade da boca do estuário (ponto 3 - 0,40 ppm), com evidente aumento da salinidade de superfície. Na região da Baía de Santos, os valores estão dispersos, sendo que as maiores concentrações são encontradas nos pontos próximos à saída do emissário submarino (Fig. 1) de esgotos (pontos 9 e 12). Os pontos 4 e 5 (4 na saída do canal 6 (para águas pluviais) e 5 entre os canais 1 e 2) mostram bem a atuação do fator diluição: enquanto no ponto 4, a concentração de detergentes é de 0,93 ppm para uma salinidade de 2,00 ‰, o ponto 5, que fica entre os canais de águas pluviais, apresenta 0,33 ppm de surfactantes e 21,12 ‰ de salinidade. Os demais pontos sofrem muito a influência da circulação das águas, devido às correntes locais e às marés.

Tabela I - Dados de temperatura (°C), salinidade (‰) e marés referentes aos pontos amostrados

Ponto	Profundidade (m)	Salinidade (‰)	Temperatura (°C)	Marés
1	sup.	2,03	24,68	enchente
	2	3,65	25,30	
	3	4,47	25,80	
2	sup.	10,19	26,01	enchente
	2	12,92	24,61	
	5	25,82	24,97	
3	sup.	19,33	25,45	enchente
	5	32,13	25,13	
	10	32,35	25,09	
4	sup.	2,00	25,00	vazante
5	sup.	21,12	25,00	vazante
6	sup.	28,08	25,81	alta
	4	31,47	25,32	
	8	32,10	25,19	
7	sup.	25,93	26,16	alta
	3	32,22	25,40	
	6	33,16	25,13	
8	sup.	30,28	25,28	enchente
	3	30,78	25,06	
	7	32,36	24,79	
9	sup.	30,77	25,24	enchente
	4	31,87	25,11	
	9	34,24	24,05	
10	sup.	29,59	25,67	enchente
	3	31,71	25,60	
	7	32,87	25,10	
11	sup.	31,02	24,18	-
	6	33,56	24,44	
	13	37,28	22,18	
12	sup.	27,83	25,15	vazante
	6	32,19	25,23	
	13	34,65	22,93	
13	sup.	31,13	25,01	vazante
	5	32,28	25,02	
	10	34,17	24,04	

Tabela II - Concentração de detergentes na região da Baía e Estuário de Santos

Ponto	Concentração de detergentes (ppm ABS)
1	0,97
2	0,55
3	0,40
4	0,93
5	0,33
6	0,17
7	0,21
8	0,17
9	0,33
10	0,11
11	0,12
12	0,33
13	0,17

Discussão

Alguns resultados foram obtidos pela CETESB em 1975/76 para a região, em termos de surfactantes (CETESB, 1978). No entanto, a técnica aplicada àquelas análises (MBAS) não é recomendada para águas salinas com fortes concentrações de cloretos, sulfatos, cianetos, matéria orgânica em suspensão etc, como ocorre nas regiões em estudo (U.S. EPA, 1974). Trabalhos efetuados na mesma região (CETESB, 1978; Giansella-Galvão, 1979; Navas-Pereira *et al.*, 1975) mostram um decaimento nos teores de fósforo total, a partir do ponto 1 (1,2 mg PO_4^{3-}/l) até o ponto 3 (0,2 mg PO_4^{3-}/l), no Estuário de Santos. Na Baía, os dados obtidos pelos autores mostram um decaimento dos teores de fósforo quando se afastam da praia, no sentido da barra, onde os valores são mínimos. Considerando-se que 50 a 70 % do total de fósforo encontrado no esgoto doméstico provém da hidrólise de polifosfatos constituintes dos detergentes (U.S. EPA, 1976), os resultados obtidos neste trabalho são coerentes, levando em consideração que, na época do levantamento dos dados pelos autores citados, ainda não havia o emissário submarino de Santos.

A influência da água vinda da Represa Billings que deságua no rio Cubatão e, conseqüentemente, na cabeceira do Estuário de Santos é notória. Castro *et al.*, (1979), analisando espumas encontradas no Summit Control (Billings), verifica-

ram a presença de ABS nas amostras obtidas. O ponto 1, o mais próximo das influências do rio Cubatão, é o que apresenta os maiores valores de surfactantes aniônicos, decrescendo à medida em que sofre diluição da água provinda da baía.

Comparando com os dados obtidos pela CETESB (1978), pode-se considerar que a descarga do emissário submarino acarretou um aumento nos níveis de detergentes, principalmente na área próxima aos difusores (ponto 9), onde foi encontrado o maior nível de ABS (0,33 ppm). Esse valor fica bem acima dos encontrados na baía do rio Sena (França), a 20 km da costa, com 0,031 ppm de ABS e 3,7 µg-at/1 PO₄⁻³ e 0,03 a 0,1 ppm de ABS em Lez (Golfo de Leon) (Mavel, 1979). Análises efetuadas por Cook & Goldman (1974) na Baía de Chesapeake estiveram sempre abaixo de 0,1 ppm de ABS.

O sedimento tem ainda maior capacidade de reter esses surfactantes; para o mesmo Golfo de Leon, os teores encontrados no substrato variaram de 0,1 a 0,2 ppm.

A região da Baía e Estuário de Santos, de acordo com tais resultados, pode ser considerada como poluída por tensoativos aniônicos. Embora não exista uma legislação quanto ao nível permitido para a salvaguarda da fauna e flora em regiões costeiras, sabe-se que a "Environmental Protection Agency" (EPA-USA) condena águas interiores com teores acima de 0,2 ppm de ABS.

Resumo

Os maiores níveis de detergentes foram obtidos no interior do Canal de Santos, em frente ao Canal 6 e na região do difusor do emissário submarino de esgostos de Santos. Há, assim, três fontes principais de detergentes para a região:

- a) o complexo industrial de Cubatão - Sistema Billings;
- b) a cidade de Santos (ligações clandestinas de esgostos), e
- c) o emissário submarino.

Os níveis de detergentes obtidos variaram de 0,11 a 0,97 ppm ABS.

Referências bibliográficas

BUNCH, R. L. & CHAMBERS, C. W. 1967. A biodegradability test for organic compounds. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 39:181-187.

CASTRO, N. de; BAUCH, T.; KAWAI, H. & HESPANHOL, I. 1979. O problema das espumas formadas no rio Tietê e na represa Billings em São Paulo: presença de alquilbenzenosulfonatos, íons metálicos e microorganismos. *In: CETESB. Trabalhos apresentados ao 10º Congr. bras. Eng. sanit. ambiental, Manaus, v. 1, art. 26:1-9.*

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1978. A poluição das águas do Estuário e Baía de Santos. São Paulo, CETESB, 2 vol.

COOK, T. M. & GOLDMAN, C. K. 1974. Degradation of anionic detergents in Chesapeake Bay. *Chesapeake Sci.*, 15:52-55.

FUKUDA, F. 1974. Importância dos detergentes na engenharia sanitária. *Revta DAE*, 97:48-53.

GIANESELLA-GALVÃO, S. M. F. 1978. Produção primária da Baía de Santos, Estado de São Paulo. Aspectos sobre a eficiência fotossintética num ambiente poluído. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 78 p.

LONGWELL, J. & MANIECE, W. D. 1955. Determination of anionic detergents in sewage effluents and river waters. *Analyst, Lond.*, 80:167-171.

MAVEL, G. 1979. La pollution marine en France. Seminário Franco-Brasileiro sobre Poluição do Mar e Defesa do Litoral. São Paulo, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.

NAVAS-PEREIRA, D.; CHERARDI, E.; CASTRO, F. G. de; RUOCCO Jr., J.; MARTINS, M. T.; SANCHEZ, P. S.; ROQUE, R.; PRADO, V. M. & CHEN, Y. P. 1975. Estudos na Baía de Santos para avaliar, no futuro, o impacto do lançamento submarino de esgostos sobre as condições ecológicas e sanitárias. *Congr. bras. Eng. sanit.*, 8º, Rio de Janeiro.

; GOLDSTEIN, E. G. & MARTINS, M. T. 1979. Bioensaios: perspectivas de sua utilização na avaliação da qualidade das águas e no controle da poluição. *In: CETESB. Trabalhos apresentados ao 10º Congr. bras. Eng. sanit. ambiental, Manaus, v. 1, art. 36:1-9.*