**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Comportamento geoquímico do mercúrio (Hg) em solos de manguezais do
Estado de São Paulo**

Mara Lucia Jacinto Oliveira

Dissertação apresentada, para obtenção do título de Mestre
em Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

**Piracicaba
2005**

Mara Lucia Jacinto Oliveira
Engenheiro Agrônomo

Comportamento geoquímico do mercúrio (Hg) em solos de manguezais do Estado de São Paulo

Orientador:
Prof. Dr. **PABLO VIDAL -TORRADO**

Dissertação apresentada, para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2005**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Oliveira, Mara Lucia Jacinto

Comportamento geoquímico do mercúrio (Hg) em solos de manguezais do Estado de São Paulo / Mara Lucia Jacinto Oliveira. - - Piracicaba, 2005.
70 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2005.

1. Amostra de solo 2. Ecossistema de mangue 3. Geoquímica do solo 4. Mercúrio
5. Poluição do solo I. Título

CDD 628.55

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

Aos meus pais, Sebastião e Ione;
Aos meus irmãos, Márcio, Marilda, Júnior, Beatriz e Marisa;
Verdadeiros mestres.

DEDICO

Agradecimentos

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” e coordenação de pós-graduação pela oportunidade oferecida.

Ao Prof. Dr Pablo Vidal-Torrado pela orientação, apoio, amizade e ensinamentos.

Aos Profs. Dr. Xosé Luis Otero Pérez e Dr. José Roberto Ferreira pelas sugestões, esclarecimentos e amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – pela bolsa concedida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP – pelo financiamento do projeto de pesquisa e bolsa concedida.

Aos Profs. da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” que diretamente contribuíram para minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. Francisco José Krug e Departamento de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA – pelo suporte e infra-estrutura disponibilizados.

Ao Prof. Dr. Felipe Macías e ao Departamento de Edafologia da Faculdade de Biologia, Universidade de Santiago de Compostela, pelo auxílio na análise das amostras.

Aos funcionários Anderson, Cristina, Denise, Dorival, Elisabete, Fernando, Flávia, Jefferson, Jaqueline, Karina, Luís, Marcos, Marta, Nancy, Sheila, Udso, Wladimir, pelo convívio e auxílio na realização do projeto.

À equipe do “Seu Pelicas” pelo apoio nos processos de amostragem.

Ao “Grupo de Estudos dos Solos de Ambientes Costeiros”, Antônio, Bruno, Eduardo, Felipe, Fernando, Josiane, Luiza, Márcia, Maurício, Tiago, Valdomiro, Vanda, pelo auxílio e amizade dispensados a cada dia.

A todos os meus bons amigos, em especial Adilson, Carol, Cristiane, Daniela, Fabiano, Jackson, Juliana, Karina, Lilian, Lucia, Suzana, Virgínia pelo companheirismo e motivação em todos os momentos.

Ao Paulo Vieira, pela paz, carinho e aprendizado que me proporciona a sua companhia.

A toda minha família, alicerce para a minha vitória.

A Deus pelas conquistas e luz.

Os meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO.....	9
Referências	12
2 MERCÚRIO TOTAL EM SOLOS DE MANGUEZAIS DA BAIXADA SANTISTA E ILHA DO CARDOSO, ESTADO DE SÃO PAULO.....	14
Resumo	14
Abstract.....	15
2.1 Introdução.....	16
2.2 Desenvolvimento	18
2.2.1 Material e Métodos	18
2.2.1.1 Área de estudo	18
2.2.1.2 Clima	19
2.2.1.3 Relevo.....	19
2.2.1.4 Geologia e Geomorfologia	19
2.2.1.5 Localização geográfica dos pontos de amostragem	20
2.2.1.6 Caracterização das fontes de poluição.....	22
2.2.1.7 Amostragem e Análises químicas.....	23
2.2.2 Resultados e Discussão.....	23
2.3 Conclusões.....	30
Referências	31
3 INFLUÊNCIA DO PREPARO DE AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLOS ESTUARINOS	35
Resumo	35
Abstract.....	36
3.1 Introdução.....	37
3.2 Desenvolvimento	38
3.2.1 Material e Métodos	38
3.2.1.1 Área de estudo	38

3.2.1.2 Amostragem e Metodologia Analítica.....	39
3.2.2 Resultados e Discussão.....	41
3.3 Conclusões.....	46
Referências	47
4 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE MERCÚRIO EM SOLOS DE MANGUEZAIS DO RIO CUBATÃO, ESTADO DE SÃO PAULO	49
Resumo	49
Abstract.....	50
4.1 Introdução.....	51
4.2 Desenvolvimento	54
4.2.1 Material e Métodos.....	54
4.2.1.1 Metodologia Analítica	54
4.2.2 Resultados e Discussão.....	56
4.3 Conclusões.....	67
Referências	68

RESUMO

Comportamento geoquímico do mercúrio (Hg) em solos de manguezais do Estado de São Paulo

Os ecossistemas costeiros do litoral do Estado de São Paulo apresentam-se ambientalmente degradados, em consequência da concentração populacional e instalação de pólos industriais e petroquímicos. O lançamento de rejeitos urbanos, industriais e portuários nos corpos d'água resulta no aporte indiscriminado de poluentes nos ambientes estuarinos. O metal pesado mercúrio (Hg) constitui um dos poluentes de maior risco para o equilíbrio ecológico e saúde humana, justificado pela elevada toxicidade e potencial de bioacumulação e biomagnificação através da cadeia alimentar. O presente trabalho teve por objetivos: (a) determinar o conteúdo de Hg total em solos de manguezais da Baixada Santista (rio Cascalho, Mariana, Crumahú, Irirí e Canal da Cosipa) e Ilha do Cardoso; (b) verificar a influência do preparo de amostras na determinação de Hg em solos estuarinos; (c) analisar parâmetros químicos relacionados à geoquímica do Hg; (d) avaliar a distribuição do conteúdo total de Hg nas frações mais relevantes em solos de manguezais por meio de extração sequencial. Foi determinado um enriquecimento de Hg nas camadas superficiais dos solos da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, porém não foi verificado um padrão uniforme de distribuição das concentrações de Hg total nos perfis amostrados. O manguezal do rio Cascalho e Canal da COSIPA apresentaram elevados teores de Hg ($5,65 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $1,64 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente), caracterizando áreas altamente poluídas. Em uma nova amostragem nos manguezais do rio Cubatão, próximo ao rio Cascalho, os teores de Hg total permaneceram em concentrações superiores ao valor de alerta estabelecido pela CETESB. Em função da variabilidade dos resultados, a influência do preparo de amostras desta natureza foi analisada comparando-se teores totais em amostras úmidas, sem tratamentos prévios de secagem e moagem; secas pelo processo de liofilização, sem posterior moagem; amostras submetidas aos pré-tratamentos de secagem em estufa a 25°C e moagem; amostras submetidas aos pré-tratamentos de secagem em estufa a 180°C e moagem. Uma vez que a umidade em cada sub-amostra pode diferir, a determinação do conteúdo de Hg total na amostra úmida pode ser a causa primária da variabilidade entre os resultados, somada à distribuição desuniforme de raízes e matéria orgânica, e variações texturais. A utilização de amostras secas pelo processo de liofilização e posteriormente moídas pode contribuir para a precisão analítica dos resultados gerados da extração de Hg, em solos de ambientes estuarinos. Com base nos resultados de Eh e pH foi verificado que a quase totalidade das amostras se situam no campo de estabilidade do Hg elementar e em menor proporção no campo de estabilidade do HgS, favorecendo a formação de Hg elementar e o processo de piritização. De acordo com a extração sequencial, o Hg encontra-se associado principalmente à fração pirítica, enquanto que nas frações mais reativas dos solos, foram determinadas menores concentrações de Hg (frações trocável e solúvel, carbonatos, feridrita e lepidocrocita), e concentrações ainda relativamente inferiores na fração correspondente às formas cristalinas de ferro, em todas as amostras.

Palavras-chave: Metais pesados; Contaminação; Preparo de amostras; Extração sequencial; Solos estuarinos

ABSTRACT

Geochemical behavior of mercury (Hg) in mangroves soils from São Paulo State

Coastal ecosystems at São Paulo State show a condition of environmental degradation, due to high density of population and presence of industrial and petrochemical poles. The disposal of urban, industrial and harbor wastes into water bodies result in indiscriminate accumulation of pollutants in estuarine soils. Mercury (Hg) constitutes one of the most dangerous pollutants for the ecological balance and human health, because of its high toxicity and potential for bioaccumulation and biomagnification through the food chain. The current study aimed to: (a) determine total content of Hg in mangrove soils from Baixada Santista region (Cascalho, Mariana, Crumahú and Ipirá rivers and COSIPA Channel) and Cardoso Island; (b) verify the effects of sample pre-treatments to determine Hg in mangrove soils; (c) analyze chemical parameters related to the geochemistry of Hg; (d) evaluate the distribution of total Hg in the most relevant fractions of mangrove soils using sequential extraction technique. An enrichment in total Hg was observed in the superficial layers of Baixada Santista and Cardoso Island soils, although there was no regular pattern of total Hg distribution at the studied profiles. Mangrove soils from Cascalho River and COSIPA Channel showed high Hg concentrations ($5,65 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $1,64 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectively), characterizing highly polluted areas. Soil samples from Cubatão River, close to Cascalho River, showed total Hg values greater than the alert level established by CETESB. Due to the great data variability the effects of sample pre-treatment were analyzed by comparing the total Hg contents in fresh samples without previous drying and grinding treatments with samples dried by liofilization without later grinding; samples submitted to pre-drying treatments at 25°C and grinding, samples submitted to pre-drying treatments at 180°C and grinding. Since water content may vary from one sample to another, the establishment of total Hg content in fresh samples can be the main cause of results variability, in addition to the non-uniform distribution of root, organic matter and textural variations. The use of liofilized and ground samples may contribute to the analytical precision. Regarding Hg geochemistry, data obtained from Eh-pH correlation evidence that most samples are located in the elemental Hg stability field and, in a smaller proportion, in the HgS stability field, favoring elemental Hg formation and pyritization process. Sequential extraction data show that Hg is mainly associated to the pyritic fraction, followed by the most reactive fractions (soluble, exchangeable, carbonates, ferrihydrite and lepidocrocite fractions), and the fraction corresponding to crystalline iron oxides.

Keywords: Heavy metals; Contamination; Sample preparation; Sequential extraction; Estuarine soils

1 INTRODUÇÃO

Manguezais são ecossistemas costeiros, de transição entre os ambientes terrestre e marinho, característicos de regiões tropicais e subtropicais, sujeitos ao regime das marés. Geralmente estão associados às margens de baías, enseadas, barras, desembocaduras de rios, lagunas e reentrâncias costeiras, onde haja encontro de águas de rios com a água do mar, ou diretamente expostos à linha da costa (SCHAEFFER-NOVELLI, 1999). São constituídos de espécies vegetais lenhosas típicas (angiospermas) adaptadas à flutuação de salinidade e caracterizadas por colonizarem sedimentos predominantemente lodosos, com baixos teores de oxigênio. Apresentam condições propícias para alimentação, proteção e reprodução de muitas espécies animais, sendo considerados importantes transformadores de nutrientes em matéria orgânica e geradores de bens e serviços (SCHAEFFER-NOVELLI, 1999).

Os ecossistemas costeiros do litoral do Estado de São Paulo apresentam-se ambientalmente degradados, como consequência da concentração de núcleos de população e instalação de pólos industriais e petroquímicos. Além da degradação derivada da ocupação física de reservas litorâneas, o lançamento de esgotos industriais, urbanos e portuários sem tratamento em lagoas, estuários e baías tem como consequência a poluição destes sistemas ambientais.

Um dos poluentes de maior risco para o equilíbrio ecológico e a própria saúde humana é o metal pesado mercúrio (Hg). De acordo com McBride (1994), o elemento Hg não desempenha nenhuma função biológica conhecida, e apresenta toxicidade relativa para plantas alta ($1 - 3 \text{ mg.kg}^{-1}$), e toxicidade relativa para mamíferos alta e de caráter cumulativo.

A exposição humana a metais pesados é considerada um agravante para áreas contaminadas, já reconhecido diante de consequências catastróficas como o Mal de Minamata, desastre onde cerca de 3.000 pessoas morreram e mais de 10.000 sofreram severas consequências de intoxicação, resultantes do consumo de peixes com altos teores de Hg. A causa fundamental deste desastre foi a poluição da Baía de Minamata por Hg derivado de efluentes da indústria de cloro-soda, o qual se incorporou na cadeia trófica após a transformação bacteriana das formas inorgânicas em metil-mercúrio (CH_3HgX) (LACERDA, 1997).

No Brasil, Santos Filho et al. (1993) analisando o sangue de crianças de até 10 anos em bairros de Cubatão-SP, observaram valores de Hg abaixo dos limites que podem causar intoxicação. Porém houve correlação estatística significativa entre o fato da criança apresentar maiores teores de Hg no sangue e se alimentar de organismos aquáticos da região. Este estudo

destaca a necessidade do monitoramento constante de ecossistemas enriquecidos com poluentes, identificando áreas contaminadas e, portanto, impróprias para pesca.

Somando-se à degradação ambiental por pólos industriais, a ocupação populacional desordenada gera alterações como desmatamento e aterramento das áreas de mangue, seja devido à favelização ou ao aumento de casas de veraneio e turismo. Uma vez que o Hg lançado com os rejeitos industriais acumula-se, principalmente, nos sedimentos (GAGNON & FISHER, 1997), alterações físicas desencadeando processos de erosão costeira, podem interromper ou destruir os ciclos biogeoquímicos dos ecossistemas estuarinos, disponibilizando o Hg sedimentado nos solos de manguezais.

O histórico da área revela modificações significativas nos manguezais, destacando sua degradação. Um levantamento do estado de conservação dos manguezais baseado em fotografias aéreas, no período compreendido entre 1958 e 1989, demonstrou que 44 % (58Km²) dos manguezais originalmente existentes na Baixada Santista encontravam-se degradados e 16 % (16Km²) haviam sido aterrados para ocupação urbana ou industrial, sendo que apenas 40 % (53Km²) mantinham-se em bom estado de conservação, a maioria na região de Bertioxa (SILVA et al., 1991).

A exploração e a produção de petróleo são atividades também consideradas de risco para a integridade dos ecossistemas costeiros em relação ao Hg, uma vez que concentrações elevadas do elemento já foram determinadas na composição do mesmo (ELLRICH et al., 1984). Portanto, o vazamento causado pelo rompimento do oleoduto da Petrobrás, em 14 de outubro de 1983, pode ter ocasionado a introdução de poluentes nos manguezais afetados, além da degradação física do local, imediatamente diagnosticada.

Neste derramamento, ocorrido no quilômetro 93 da rodovia Ro-Santos, uma rocha de 20 toneladas deslocada por exploses de dinamite caiu sobre o oleoduto e cerca de 3,5 milhes de litros de petrleo foram derramados nos mangues prximos ao rio Irir, atingindo o Canal da Bertioxa (PONTE et. al, 1984; PONTE et. al., 1987; PERIA et. al, 1988; SCHAEFFER-NOVELLI, 1987). Origens e danos de acidentes na explorao de petrleo, como tal derramamento, quando ocorrem, devem ser apurados como medida de preveno futura.

A Baixada Santista, apesar de exposta ao extenso parque industrial que por dcadas escoou indiscriminadamente rejeitos e efluentes provenientes de seu processo produtivo, muitos contendo Hg, tem sido alvo de escassas pesquisas sobre o comportamento geoqumico de tais

poluentes. No município de Cubatão, Silva (2005) avaliando Hg em solos de mangue registrou concentrações de $0,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Hg total, enquanto o valor de alerta estabelecido pela CETESB (limite de qualidade para um solo, a ser utilizado em ações de controle de áreas contaminadas e prevenção da poluição) é de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Apesar deste teor pouco superar o valor de alerta, deve-se considerar que o ecossistema de manguezal é um ambiente rico em matéria orgânica, o que facilita a formação do metil-mercúrio e entrada do Hg na cadeia alimentar. Por isso, a população na área em questão está sujeita a um risco duplo: o contato direto com o elemento, poluição atmosférica e despejo de efluentes em cursos d'água, e a ingestão de alimentos contaminados, como peixes.

A maior parte dos estudos desenvolvidos em poluição do solo, unicamente se aborda o conteúdo total de metais pesados no sistema edáfico ou biota. Estabelecer parâmetros predizendo riscos e toxicidade de contaminantes é de fundamental importância para a tomada de decisão referente a práticas de controle ou remediação. Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivos contribuir para um melhor conhecimento acerca de parâmetros de monitoramento e do comportamento geoquímico do Hg em ambientes tão específicos, como são os ecossistemas de mangue, analisando: (a) o conteúdo de Hg total em solos de manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, Estado de São Paulo; (b) a influência do preparo de amostras para a determinação de Hg em solos estuarinos; (c) parâmetros químicos relacionados à geoquímica do Hg; (d) a distribuição do conteúdo total de Hg nas frações mais relevantes dos solos de manguezais por meio de extração sequencial.

Referências

ELLRICH, J.; HIRNER, A.; STÄRK, H. Distribution of trace elements in crude oils from Southern Germany. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 48, p. 313-323, 1984.

GAGNON, C.; FISHER, N. S. Bioavailability of sediment-bound methyl and inorganic mercury to a marine bivalve. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 31, p. 993-998, 1997.

LACERDA, L.D. Minamata livre de mercúrio. **Ciência Hoje**, São Paulo, v. 23, p. 24 – 31, 1997.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

PERIA, L.C.S.; FERNANDES, P.P.C.P.; MENEZES, G.V.; GRASSO, M.; TOGNELLA, M.M.P. Estudos estruturais comparativos entre bosques de mangue impactados (Canal da Bertioiga) e não impactados (Ilha do Cardoso), Estado de São Paulo. In: CONGRESSO SOCIEDADE BOTÂNICA DE SÃO PAULO, 7., 1988, Rio Claro. **Anais...** São Paulo: SOCIEDADE BOTÂNICA DE SÃO PAULO, 1988. p. 183-193.

PONTE, A.C.E da; FONSECA, I.A.Z.; CLARO, S.M.C.A. Produção de serapilheira em mangue impactado por petróleo. In: CONGRESSO SOCIEDADE BOTÂNICA DE SÃO PAULO, 4., 1984, Taubaté. **Anais...** São Paulo: SOCIEDADE BOTÂNICA DE SÃO PAULO, 1984. p. 241-253.

PONTE, A.C.E da; FONSECA, I.A.Z.; CLARO, S.M.C.A. Impacto causado por petróleo no manguezal do Canal da Bertioiga – Estrutura da Vegetação. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA: SÍNTESE DE CONHECIMENTOS, Cananéia, 1987. **Resumos...** São Paulo: ACIESP, v.2, p. 138-147.

SANTOS FILHO, E.; SOUZA E SILVA, R.; SAKUMA, A.M.; SCORSAFAVA, M.A.; BARRETO, H.H.C.; INOMATA, O.N.K.; LEMES, V.R.R. Concentrações sanguíneas de metais pesados e praguicidas organoclorados em crianças de 01 a 10 anos. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v.27, n.1, p. 59-67, fev. 1993.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Ecossistema manguezal. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA: SÍNTESE DE CONHECIMENTOS, Cananéia, 1987. **Resumos...** São Paulo: ACIESP, v. 3, p. 333-336.

SILVA, I.X.; MORAES, R.P.; SANTOS, R.P. dos; POMPÉIA, S.L.; MARTINS, S.E. **Avaliação do estado de degradação dos ecossistemas da Baixada Santista – SP.** São Paulo: CETESB. 1991. 45 p. Relatório técnico: CETESB.

SILVA, M.L.S. **Biogeoquímica de elementos traço em solos de sistemas estuarinos: manguezais do Estado de São Paulo (Brasil) e marismas da Galícia (Espanha).** 2005. 147 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2005.

2 MERCÚRIO TOTAL EM SOLOS DE MANGUEZAIS DA BAIXADA SANTISTA E ILHA DO CARDOSO, ESTADO DE SÃO PAULO

Resumo

Mercúrio total em solos de manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, Estado de São Paulo

O litoral do Estado de São Paulo apresenta áreas ambientalmente degradadas devido à intensa ocupação urbana e a instalação de pólos industriais e petroquímicos, muitas vezes desprovidos de tratamento básico adequado. Dentre os poluentes associados a estas atividades, o mercúrio (Hg) é um metal pesado bastante utilizado no processo produtivo como matéria prima, produto ou insumo manipulado ou armazenado, portanto presente nos efluentes despejados diretamente nos rios e manguezais. A fim de avaliar a evolução do quadro de contaminação ambiental, na Baixada Santista, e assim possibilitar estudos sistemáticos sobre a potencial toxicidade do Hg, o presente estudo foi realizado na forma de um levantamento, identificando áreas altamente poluídas, por meio dos conteúdos totais deste poluente em solos. As amostras foram estratificadas em diferentes profundidades, e as concentrações de Hg total foram determinadas por digestão com $\text{HNO}_3:\text{HF}$ (3/5 v/v). As leituras foram realizadas em CVAAS. Cálculos de Fatores de Enriquecimento (FE) foram efetuados pela razão (Hg total)/(Al total) para as amostras, em cada profundidade, e dividida pela mesma relação obtida para a amostra mais profunda do perfil considerado. O manguezal do rio Cascalho e do Canal da COSIPA apresentaram elevados teores de Hg ($5,65 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $1,64 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente), caracterizando áreas altamente poluídas. Foi determinado um enriquecimento de Hg nas camadas superficiais dos solos da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, porém não foi verificado um padrão uniforme de distribuição das concentrações de Hg total nos perfis amostrados. Provavelmente, este comportamento pode ser ocasionado pelo efeito da bioturbação dos solos. Os resultados evidenciam a necessidade do monitoramento periódico, assim como um detalhamento do comportamento geoquímico do Hg e sua potencial toxicidade, na área em estudo.

Palavras-chave: Metais Pesados; Contaminação; Fatores de enriquecimento

Abstract

Total mercury in mangrove soils from Baixada Santista and Cardoso Island, São Paulo State

Coastal regions from São Paulo State, Brazil, present environmentally degraded areas due to the intense urban occupation, industrial and petrochemical activities and lack of adequate waste treatment. Among the pollutants associated to such activities, mercury (Hg) is one of the most commonly used in the productive processes and, therefore, is present in effluents which are directly dumped into rivers and mangroves. In order to evaluate the environmental progress of Baixada Santista contamination and also allow a systematic study on the potential toxicity of Hg, this study was performed to identify highly polluted areas. Samples were stratified in different depths intervals and a HNO₃:HF (3/5 v/v) digestion was performed. Total Hg concentrations were determined by CVAAS. Enrichment Factor values (FE = total Hg/total Al) were calculated for each layer and then divided by values obtained at the lowermost layer from each soil profile. Cascalho River and COSIPA Channel mangroves presented high Hg values (5,65 mg.kg⁻¹ and 1,64 mg.kg⁻¹, respectively), characterizing highly polluted areas. Uppermost layers showed enrichment in total Hg, although there was no regular pattern of total Hg distribution at the studied profiles. This behavior is probably caused by soil bioturbation. The results evidence the need for regular monitoring and detailed studies on the geochemical behavior of Hg and its potential toxicity in the study site.

Keywords: Heavy metals; Contamination; Enrichment factors

2.1 Introdução

O manguezal é um ecossistema dinâmico de grande importância ecológica e geomorfológica, porém o seu reconhecimento por parte das comunidades científico-social é relativamente recente. A localização dos manguezais em áreas protegidas dos litorais, como estuários, baías e lagoas, coincide com áreas de interesse para as comunidades humanas, uma vez que estas são as mais proveitosas para a instalação de complexos industriais-portuários e para a expansão turístico-imobiliária. Esta infeliz coincidência tem levado, ao longo do tempo, à instalação de distritos industriais, notadamente, pela quantidade de resíduos, efluentes e impactos que geram as atividades industriais e os pólos especializados (petroquímicos e cloroquímicos), degradando ou mesmo erradicando manguezais em grande parte dos litorais dos trópicos em todo o mundo (LACERDA, 1984).

O litoral do Estado de São Paulo apresenta áreas ambientalmente degradadas devido à intensa ocupação urbana e à instalação de pólos industriais e petroquímicos, frequentemente desprovidos de tratamento básico adequado. Ações de controle da poluição iniciadas em 1984, e analisadas no final da década de 90, apontam a persistência dos problemas de acumulação dos poluentes nos sedimentos dragados dos canais portuários e, portanto, potencialmente disponíveis à biota aquática, pondo em risco a saúde pública e o equilíbrio ecológico dos ecossistemas costeiros da Baixada Santista (CETESB, 2001b).

Dentre os poluentes associados a estas atividades, o mercúrio (Hg) é um metal pesado bastante utilizado no processo produtivo como matéria prima, produto ou insumo manipulado ou armazenado, portanto presente em efluentes industriais que são despejados diretamente nos rios e manguezais. Neste sentido, são indicadas como as principais fontes antropogênicas de contaminação ambiental as indústrias de processamento de metais, produção de cloro-soda, fabricação de pilhas, lâmpadas fluorescentes, aparelhos de medição e agroquímicos contendo Hg, além de lodo de esgoto (CETESB, 2001b).

É importante ressaltar ainda, a contribuição das fontes naturais na emissão e liberação de Hg para os sistemas ambientais, por meio da volatilização/evaporação do material que compõe a crosta e o manto terrestre, do intemperismo e erosões, sendo menos importante as emissões vulcânicas, degradação de minerais e incêndios florestais (UNEP, 2003). Porém, atualmente, as liberações naturais de Hg a partir dos solos e da superfície da água são significativamente

influenciadas pela deposição prévia provenientes de fontes antropogênicas. A ordem de importância das fontes pela quantidade emitida varia de região para região, dependendo, entre outros, de fatores socioeconômicos e demográficos (SCHROEDER & MUNTKE, 1998).

A importância de se estudar o Hg em solos de manguezais é justificada pela elevada toxicidade e potencial de bioacumulação e biomagnificação que este metal pesado apresenta, associados a um ecossistema naturalmente dinâmico, característica intensificada pelas atividades antropogênicas. As espécies químicas mais tóxicas de Hg são as orgânicas: metil-mercúrio (CH_3HgX) e dimetil-mercúrio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$). A assimilação destas formas metiladas de Hg pelo homem pode alcançar 90% por meio da ingestão de alimentos contaminados, especialmente peixes, que concentram o metal até $10^3 - 10^4$ vezes em relação à água (FIGUEIREDO, 2000). O efeito tóxico do metil-mercúrio advém da ligação do mesmo a proteínas, bloqueando as atividades enzimáticas, devido à elevada solubilidade em ambientes lipídicos e à sua afinidade pelos átomos de enxofre dos grupos sulfidril, abundantes no protoplasma (BAIRD, 2002).

À frente do problema exposto, é necessário certificar que apesar de manguezais estuarinos atuarem como filtros para a contaminação com metais pesados, a persistência destes na forma de precipitados constitui uma fonte potencial secundária de contaminação. Os metais precipitados podem sofrer redistribuição promovida por alterações químicas do meio, como pH e potencial redox, ou mesmo alterações físicas, como retrabalhamento da fauna, desmatamento e erosão. Na geoquímica dos sistemas de manguezais, a cada perturbação há perda de elementos do solo, tornando-o menos apto a ação de novos tensores e por consequência, mais vulnerável e com menor capacidade de suporte (SCHAEFFER-NOVELLI, 1999).

A fim de contribuir para a avaliação da contaminação ambiental na Baixada Santista, e assim possibilitar estudos sistemáticos sobre a potencial toxicidade do Hg, o presente estudo foi realizado na forma de um levantamento, identificando áreas altamente poluídas, denominadas internacionalmente como “Hotspots” (MYERS et al., 2000; CAPOBIANCO, 2000), por meio de conteúdos totais deste poluente em solos de manguezais.

2.2 Desenvolvimento

2.2.1 Material e Métodos

O levantamento partiu de uma revisão sobre o histórico da contaminação com Hg, baseado em relatórios de monitoramento publicados pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) e pesquisas afins, na qual foram relacionados o contaminante, no caso o metal pesado Hg, e a possível fonte do contaminante. Definidos os locais de amostragem, foram feitas visitas de reconhecimento, e em seguida partiu-se para os trabalhos de campo. Neste contexto, foram amostrados 5 perfis de solos de diferentes manguezais da Baixada Santista, além de uma área livre de atividades antrópicas expressivas, manguezal da Ilha do Cardoso.

2.2.1.1 Área de estudo

Os sistemas estuarinos de Santos e São Vicente se inserem na região metropolitana da Baixada Santista, Estado de São Paulo, caracterizada pelos mais importantes exemplos brasileiros de degradação ambiental por poluição hídrica e atmosférica de origem industrial em ambientes costeiros (CETESB, 2001a). Localizada entre as coordenadas 23°40'S e 24°06'S e 45°45'W e 46°45'W, compreende a planície da Praia Grande, o Estuário de Santos, a Ilha de Santo Amaro, a Planície de Bertioga e as Escarpas da Serra do Mar, totalizando uma área de 51.500 ha, com 10.800 ha cobertos pela vegetação de manguezais (SILVA et al, 1994).

O sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape está localizado no extremo sul do Estado de São Paulo, entre as coordenadas 24°35'S e 25°10'S e 47°30'W e 48°05'W. Este ambiente apresenta 75 Km de extensão e é composto por um complexo sistema de corpos d'água que circundam quatro ilhas: Iguape, Comprida, Cananéia e Ilha do Cardoso. Esta região tem importância ecológica bastante relevante, sendo um dos trechos mais estudados do litoral brasileiro, classificado atualmente como Área de Preservação Ambiental (APA) (BERNARDES, 2001).

2.2.1.2 Clima

O clima da região da Baixada Santista enquadra-se, segundo o sistema internacional de Köppen, nas classificações AF e CFA (LAMPARELLI, 1998).

- AF = Clima tropical úmido, sem estação seca, sendo a temperatura média do mês mais quente superior a 18°C. Esta classificação domina toda a região do Litoral Paulista.
- CFA = Clima mesotérmico úmido sem estiagem, em que a temperatura média do mês mais quente é superior a 22°C, apresentando no mês mais seco precipitações pluviométricas superiores a 30 mm.

A circulação atmosférica é dominada pela brisa marítima local e pelas massas de ar tropical atlântica e polar. Nas escarpas da Serra do Mar e proximidades predominam dois fluxos de ventos: nordeste, no período noturno, e sudeste, no período diurno. As maiores velocidades de ventos ocorrem no inverno, atingindo valores máximos entre 13 e 15h e decrescendo após as 19h. Este comportamento tem grande importância na dispersão de poluentes atmosféricos provenientes das indústrias instaladas nas escarpas (MENEZES, 1994).

2.2.1.3 Relevo

O termo baixada se refere ao interespaço de planícies de marés com mangues existentes entre as duas principais ilhas da região, Santo Amaro e São Vicente, e os múltiplos esporões da Serra do Mar (AB'SÁBER, 2003).

A Baixada Santista apresenta relevo de agradação, litorâneo e planície costeira, relacionado às planícies de restinga, e às planícies marinha, fluvial e intertidal (mangues); são terrenos baixos, mais ou menos planos, próximos ao nível do mar, com baixa densidade de drenagem e padrão meandrante, onde ocorrem cordões (praias e dunas) (ROSSI, 1999).

2.2.1.4 Geologia e Geomorfologia

O relevo litorâneo do Estado de São Paulo até a Serra do Mar reflete os condicionamentos geológicos predominantes, caracterizando-se por compartimentos distintos definidos por uma região de planalto, com feições amorreçadas, uma região de serras e escarpas abruptas, e uma

planície litorânea de sedimentação. Apresentam desníveis acentuados, desde os 1.260 m no topo das escarpas mais altas e parte do planalto, até o nível do mar na planície costeira (ROSSI, 1999).

A região da Baixada Santista abrange parte do complexo cristalino do Planalto Atlântico, composto, sobretudo, por formações gnaissicas das escarpas, sustentadas pelos granitos do Pré-Cambriano. Apresenta modelado revestido por formações superficiais pouco espessas recobertas pelas florestas tropicais, até os sedimentos costeiros Quaternários da planície litorânea. A vegetação da planície é constituída por pioneiras herbáceas ou arbóreas em solos que apresentam em geral hidromorfismo (ROSSI, 1999).

Para Suguio & Martin (1978), estes depósitos quaternários de baixadas são flúvio-marinhos derivados da transgressão Cananéia, e transgressão Santos holocênica, e refletem as mudanças eustáticas e climáticas ocorridas no período. Estes sedimentos, segundo Suguio e Tessler (1984), derivam, além das variações do nível marinho e efeitos tectônicos recentes, de diferentes fontes de areia, de correntes de deriva litorânea e de sistemas ambientais que os retenham em forma de armadilha, como os sistemas estuarinos vegetados por manguezais.

2.2.1.5 Localização geográfica dos pontos de amostragem

A delimitação da área de estudo seguiu critérios de distribuição das fontes potenciais de poluição. A localização dos pontos de amostragem (Figuras 2.1 e 2.2) foi determinada de acordo com os principais condicionadores ecológicos do ecossistema de manguezal, sobretudo a influência do regime de marés, as bacias hidrográficas contribuintes e a vegetação característica de mangue.

Figura 2.1 – Imagem satélite e localização dos perfis amostrados na Baixada Santista, Estado de São Paulo

Figura 2.2 – Imagem satélite e localização do perfil amostrado na Ilha do Cardoso, Estado de São Paulo

2.2.1.6 Caracterização das fontes de poluição

A CETESB sistematizou registros e dados históricos do lançamento de poluentes, identificando fontes atuais de poluição hídrica, cujos corpos receptores drenam para os ecossistemas estuarinos e marinhos. Também foram identificadas e caracterizadas as fontes potenciais de poluição existentes na região, incluindo terminais portuários, lixões aterros sanitários, áreas contaminadas pela disposição inadequada de resíduos tóxicos, estações de tratamento de águas e esgotos, contribuições difusas e lançamentos *in natura* de esgotos em canais e rios (CETESB, 2001b).

De acordo com o relatório da CETESB (2001b), para a definição dos locais de amostragem, foram consideradas as atividades industriais, portuárias, de saneamento básico e área contaminada por resíduos que apresentavam Hg como produto ou manipulado pela fonte, ou presente como contaminante na matéria prima, nos insumos ou no produto. Estas relações, manguezal *versus* atividades contaminantes com Hg, são apontadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Locais de amostragem e atividades contaminantes

Manguezais Amostrados	Atividades Relacionadas
P1 – Rio Cascalho (Cubatão – SP)	manguezal impactado principalmente por efluentes industriais e esgotos domésticos, além de chorume do lixão do Alemoa
P2 - Canal da COSIPA (Cubatão – SP)	manguezal afetado diretamente por efluentes industriais, efluentes de terminais portuários
P3 – Rio Mariana (São Vicente – SP)	contribuições de poluentes oriundos de áreas contaminadas por resíduos com organoclorados e metais pesados, bem como é receptor de esgotos <i>in natura</i>
P4 – Rio Crumahú (Guarujá – SP)	manguezal afetado por esgoto de origem doméstica, provenientes do bairro Morrinhos e Vila Zilda
P5 – Rio Irirí (Bertioga – SP)	área impactada com petróleo, proveniente do derramamento de 2,5 milhões de litros de petróleo, resultado do rompimento de um oleoduto da Petrobrás, em 1983
P6 – Ilha do Cardoso (Cananéia – SP)	manguezal livre de atividades antropogênicas

Fonte: Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental – CETESB.

2.2.1.7 Amostragem e Análises químicas

Para a coleta das amostras semi-deformadas foram utilizados amostrador para solos inundados e tubos de policarbonato, com 5 cm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento, totalizando três repetições por ponto.

No transporte para o laboratório, os tubos foram acondicionados verticalmente em caixas de isopor com gelo, a uma temperatura de aproximadamente 4°C.

No laboratório, as amostras foram estratificadas em camadas de diferentes espessuras, e as concentrações de Hg total foram determinadas por digestão com HNO₃:HF (3/5 v/v) em forno microondas 700 W (CARRAL et al., 1995). As leituras foram realizadas em CVAAS.

Uma alternativa para avaliar o enriquecimento de metais pesados através do perfil amostrado é a sua estimativa por meio de Fatores de Enriquecimento (FE). Os solos formados em condições tropicais úmidas são ricos em óxidos de alumínio devido a perda de bases e sílica. A concentração destes compostos residuais, de elevada estabilidade, quando relacionados com a concentração de metais pesados pode aferir o incremento de elementos ausentes no material de origem do mesmo solo.

Sendo assim, o cálculo dos FE foi efetuado pela razão (Hg total)/(Al total) para as amostras (OTERO, et. al, 1999), em cada profundidade, e dividida pela mesma relação obtida para a amostra mais profunda do perfil considerado. O teor de Al empregado no cálculo foi determinado por espectrofotômetro de chama (Perkin-Elmer modelo 1100B).

2.2.2 Resultados e Discussão

De acordo com o conteúdo de Hg total nos solos analisados, elevadas concentrações foram determinadas nas camadas superficiais, sendo variável sua distribuição através do perfil (Figura 2.3). Este resultado indica uma entrada recente do Hg como contaminante, contrariamente aos elementos provenientes do intemperismo do material de origem. Além disto, sua distribuição no perfil dos solos se mostra condicionada a dinâmicas diferentes, provavelmente alteradas em função dos impactos relacionados às fontes poluidoras e processos naturais.

Figura 2.3 – Teores Hg total (mg.kg^{-1}) em solos de manguezais do rio Cascalho, Canal da COSIPA, rio Mariana, rio Crumahú, rio Iirí e Ilha do Cardoso

As concentrações determinadas nos solos do manguezal do rio Cascalho ($5,65 \text{ mg.kg}^{-1}$) e Canal da COSIPA ($1,64 \text{ mg.kg}^{-1}$), foram particularmente altas, estando estes teores acima dos valores de alerta estabelecidos pela CETESB (2001a) para o elemento Hg em solos ($0,50 \text{ mg.kg}^{-1}$). Em média, o conteúdo total de Hg determinado na crosta continental é de $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$, variando entre $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ para rochas graníticas e $0,45 \text{ mg.kg}^{-1}$ para folhelhos (WEDEPHOL, 1995). Segundo estudos relacionados à saúde pública, atentando para os efeitos da exposição humana e não a eventuais efeitos no solo, o teor máximo de Hg recomendado para solos seria $0,15 \text{ mg.kg}^{-1}$ (HSDB, 2000). Somando-se a elevadas concentrações, estes solos encontram-se em áreas banhadas por canais receptores de fontes diversas do contaminante em estudo, como efluentes industriais, portuários e domésticos, sendo consideradas áreas críticas de exposição ambiental.

Nos solos de manguezais do rio Cascalho, se as principais entradas do Hg no solo são de origens antropogênicas (CETESB, 2001a), a menor concentração observada na superfície do solo em comparação com a camada subsuperficial, sugere uma diminuição no lançamento do contaminante por essas fontes. Este resultado pode ser um reflexo da implantação e aperfeiçoamento dos sistemas de controle das águas e solos da região, na década de 90. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu para as águas da classe I, II e III o limite de $0,0002 \text{ mg.L}^{-1}$ de Hg e para as águas salinas e salobras, $0,0001 \text{ mg.L}^{-1}$. O mesmo foi fixado para efluentes de qualquer fonte poluidora, que somente podem ser lançados em corpos d'água apresentando um conteúdo máximo de $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ de Hg (BRASIL, 1986).

O mesmo resultado não ocorre para os solos de manguezais do rio Mariana, onde as fontes poluidoras caracterizam-se pela disposição de resíduos contendo organoclorados e metais pesados (CETESB, 2001b), o que implica num aporte regular de contaminantes, como o Hg. Neste solo, um incremento gradual das concentrações de Hg total foi observado na superfície. Portanto, como já sugerido pela EPA (1997), são necessários dados mais consistentes sobre a disposição espacial e temporal adequada do Hg, e as contribuições desta como uma possível fonte antropogênica.

Nos manguezais do Canal da COSIPA, uma desuniformidade na distribuição dos teores de Hg através do perfil, foi verificada, podendo esta ter sido promovida por fatores,

como a composição química do solo e os processos de diagênese¹ (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984; CLARK et al., 1998) apresentados num modelo que avalia a oxidação e redução dos horizontes, flutuações do nível da água e bioturbação, como principais fatores que controlam o comportamento do metal nos solos dos ecossistemas de manguezais. Dentre estes fatores, é necessário ressaltar a atividade biológica atuante nas camadas superficiais de todos os solos amostrados. As escavações, promovendo a remobilização diária de material através do perfil do solo e conseqüente oxidação destes canais sujeitos a aeração, possivelmente afetam a distribuição dos poluentes nos horizontes superficiais do solo (MACHADO et. al, 2002).

O mesmo solo do Canal da COSIPA foi estudado por Silva (2005), que obteve resultados de pH mais ácidos em superfície e camadas profundas e correlação negativa e altamente significativa entre pH e raízes vivas. Portanto, o aumento do gradiente de acidez na rizosfera pode afetar a distribuição e partição geoquímica do Hg (CLARK et. al, 1998), promovendo uma acumulação do metal nas camadas subjacentes. Além da bioturbação, como um interferente físico na distribuição de Hg no solo, deve-se considerar que esta área encontra-se submetida a impactos como o desmatamento e processos erosivos, resultando, como sugerem Salomons & Förstner (1984), em resuspensão e conseqüente oxidação associada a estes eventos, o que pode aumentar a remobilização do Hg.

O conteúdo de Hg total da Ilha do Cardoso foi elevado tanto em superfície como em profundidade (0,42 mg.kg⁻¹ e 0,56 mg.kg⁻¹, respectivamente). Estes resultados foram superiores aos valores esperados em função do conteúdo de Hg presente nas rochas do entorno. Geologicamente, a Ilha do Cardoso é constituída por metassiltitos, filitos e metarenitos finos (KARMANN et. al, 1999), nos quais o Hg está presente em concentrações próximas de 0,119 mg.kg⁻¹ (LINS, 2005). O enriquecimento em superfície sugere uma possível contribuição de deposições atmosféricas e sedimentação de material em suspensão nos corpos d'água, por esta área apresentar-se livre de atividades antropogênicas expressivas. Atividades que envolvam o manuseio e transporte de Hg, o qual apresenta elevada pressão de vapor, automaticamente implicam numa perda para o ambiente. Esta contaminação é observada em ambientes distantes das fontes de emissão, tais como nos oceanos, nas geleiras da Groenlândia e do continente

¹Processos de diagênese: série de transformações físicas, físico-químicas e químicas que ocorre após a deposição de sedimentos, em geral subaquática, que conduz à litificação (transformação em rocha sedimentar) de sedimentos recém depositados (SUGUIO, 1980). Alguns dos processos de diagênese compreendem a compactação e cimentação.

Antártico, onde foram encontrados teores acima das concentrações consideradas naturais, comprovando a importância do transporte atmosférico de Hg no ambiente (WHO, 1991).

O incremento de Hg determinado em profundidade pode estar relacionado com a mineração do Vale do Ribeira, que explorava principalmente chumbo (Pb), zinco (Zn) e prata (Ag), ativa durante longos períodos do século XX, especialmente nas décadas de 1970 e 1980, encerrando a exploração devido ao esgotamento de suas reservas, problemas tecnológicos e financeiros (FIGUEIREDO, 2000). Resultados de análises geoquímicas combinados com dados hidrológicos da bacia do rio Ribeira de Iguape e região estuarina de Iguape e Cananéia, indicam que a contaminação por metais pesados ocorreu principalmente por meio de transporte de material fino em suspensão nos corpos d'água afluentes da região (FIGUEIREDO, 2000).

O somatório destas contribuições, portanto, é coerente com o incremento de Hg verificado pelos teores apresentados no solo amostrado na Ilha do Cardoso, em superfície e profundidade. Apesar da aparente inexistência local de atividades antropogênicas, solos e sedimentos são o resultado de uma mistura de produtos derivados da erosão de rochas com matéria orgânica, particulados transportados pelo vento e outros materiais adsorvidos ou precipitados a partir da água, de origem natural ou antrópica, permitindo a análise dos mesmos como geoindicadores dos processos e fenômenos geológicos (FIGUEIREDO, 2000), ocorridos na bacia do rio Ribeira do Iguape.

Para os manguezais adjacentes aos Rios Crumahú e Irirí, os baixos conteúdos de Hg podem estar relacionados à capacidade de amortização de quantidades reduzidas do poluente, provenientes do esgoto doméstico e derramamento de petróleo. Os processos de precipitação dos íons Hg envolvem a formação dos sulfetos insolúveis HgS, quando o íon livre em solução (Hg^{2+}) encontra-se com um íon sulfeto S^{2-} . Se a concentração de íons sulfeto excede a concentração total de metais, todos os íons metálicos estarão retidos como sulfetos insolúveis, ficando indisponíveis do ponto de vista biológico, em valores normais de pH (BAIRD, 2002). Tal processo constitui um importante sumidouro de metais para os ecossistemas de manguezais, visto que ambientes estuarinos-lagunares são ricos em enxofre (BAIRD, 2002).

Os FE calculados (Figura 2.4) indicam um enriquecimento significativo nas camadas superficiais dos solos. Este incremento é provavelmente um efeito do lançamento contínuo de efluentes contendo Hg, cujas concentrações encontram-se na faixa compreendida entre 0,2 e 3,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (CETESB, 2001b), que se depositam e acumulam nos diferentes compartimentos dos

ecossistemas atingidos. A cronologia do comportamento do elemento para a área de estudo, somente poderia ser corretamente estabelecida através de um procedimento de datação, como por exemplo, pelo emprego de ^{210}Pb e ^{226}Ra (TAVARES et al., 2003).

No entanto, a comparação dos teores de Hg determinados nas camadas superiores em relação às camadas subseqüentes dos perfis sugere uma menor contaminação recente nos manguezais do rio Cascalho. Esta contaminação pode ser atribuída ao lançamento de resíduos eventual ou definitivamente suspenso por complexos industriais, em razão da implantação de sistemas de recirculação dos efluentes no processo produtivo atual (CETESB, 2001b). Todavia, uma vez que nos locais amostrados não houver perturbações substanciais (MACHADO et. al, 2002), em profundidade não se pode descartar o histórico de passivos ambientais na área de estudo.

Figura 2.4 – Fatores de Enriquecimento calculados para os manguezais do rio Cascalho, Canal da COSIPA, rio Mariana, rio Crumahú, rio Iirí e Ilha do Cardoso

2.3 Conclusões

- Foi determinado um enriquecimento de Hg nas camadas superficiais dos solos da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, porém não foi verificado um padrão uniforme de distribuição das concentrações de Hg total nos perfis amostrados.
- Os solos de manguezais do rio Cascalho e do Canal da COSIPA apresentaram elevados teores de Hg ($5,65 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $1,64 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente), caracterizando áreas altamente poluídas.
- As concentrações totais mais elevadas de Hg para os demais solos amostrados, manguezal do rio Mariana ($0,61 \text{ mg.kg}^{-1}$), Crumahú ($0,30 \text{ mg.kg}^{-1}$), Irirí ($0,21 \text{ mg.kg}^{-1}$) e Ilha do Cardoso ($0,56 \text{ mg.kg}^{-1}$), foram relativamente próximas ao valor de alerta estabelecido pela CETESB (2001a) ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$), sendo identificadas em todos os locais atividades antropogênicas impactantes, expressivas ou não.
- Os resultados evidenciam a necessidade do monitoramento periódico em todas as áreas, assim como um detalhamento do comportamento geoquímico do Hg e sua toxicidade efetiva para o ambiente.

Referências

AB'SÁBER, A.N. Baixada santista, São Paulo. In: AB'SÁBER, A.N. **Litoral do Brasil**. São Paulo: Metalivros, 2003. p. 224-227.

BAIRD, C. **Química ambiental**. Tradução de: RECIO, M.A.L.; CARRERA, L.C.M. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BERNARDES, M.E.C. **Circulação estacionária e estratificação de sal em canais estuarinos parcialmente misturados**: simulação com modelos analíticos. 2001. 221 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. 1986. Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986. Estabelece a classificação das águas e os níveis de qualidade exigidos. Disponível em: <<http://www.mma.gov/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em: 15 set. 2005.

CARRAL, E.; PUENTE, X.; VILLARES, R.; CARBALLEIRA, A. Background heavy metals levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (northwest Spain) as determined by modal analysis. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 172, p. 175-188, nov. 1995.

CLARK, M.W.; MCCONCHIE, D.M.; LEWIS, D.W.; SAENGER, P. Redox stratification and heavy metal partitioning in Avicenniadominated mangrove sediments: a geochemical model. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 149, p. 147–171, jun. 1998.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001a. 247 p. (Relatório Técnico CETESB).

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Sistema Estuarino de Santos e São Vicente**. São Paulo: CETESB, 2001b. 178 p. (Relatório Técnico CETESB).

CAPOBIANCO, J.P.R. Limitações do modelo de *hotspots*. **Ciência Hoje**, São Paulo, v.27, n. 159, p. 11-12, abr. 2000.

ESTADOS UNIDOS. ENVIRONMENT PROGRAMME. **Global Mercury Assessment**. Geneva: UNEP chemicals, 2002. 270 p. Disponível em: <<http://www.chem.unep.ch/mercury/Report/GMA-report-TOC.htm>>. Acesso em: 28 ago. 2005.

ESTADOS UNIDOS. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Mercury study report to Congress: Heath effects of mercury compounds**. Washington: Environmental Protection Agency Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development 1997. v. 5. 349 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttncaaa1/t3/reports/volume5>>. Acesso em: 6 set. 2005.

FIGUEIREDO, B.R. Ambiente e saúde humana. In: FIGUEIREDO, B.R. **Minérios e ambiente**. Campinas: UNICAMP, 2000. p. 323-339.

HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. Mercury. In: TOMES CPS SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewwod: Micromedex, 2000.

KARMANN, I.; DIAS NETO, C.M.; WEBER, W. Caracterização litológica e estrutural das rochas metassedimentares do conjunto insular Cardoso, sul do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 29, p. 157-162, jun. 1999.

LACERDA, L.D. Manguezais: florestas de beira-mar. **Ciência Hoje**, São Paulo, v.3, n. 13, p. 63-70, jul./ago. 1984.

LAMPARELLI, C.C. (Coord.) **Mapeamento dos ecossistemas costeiros do Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 1998. 108 p.

LANDSAT 7 ETM. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2002. Imagem satélite. Canais 3, 4 e composição colorida 3, 4 e 5. Escala: 1:100.000.

LINS, C.A.C. **Programa nacional de pesquisa em geoquímica ambiental e geologia médica**. Recife: CPRM; SUREG. s/d..14 p. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/pgagem/programa.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2005.

MACHADO, W.T.V.; MOSCATELLI, M.; REZENDE, L.G.; LACERDA, L.D. Mercury, zinc and cooper in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil. **Environmental Pollution**, Barking, v. 120, p. 455-461, dez. 2002.

MENEZES, G.V.; POFFO, I.R.F.; EISYNK, G.G.J.; et al. Manguezais: projeto de revegetação na Baixada Santista, São Paulo, Brasil. In: SIMPÓSIO SUL-AMERICANO DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, 8., 1994, Foz do Iguaçu. **Anais...** Curitiba: FUPEF, 1994. p. 543-553.

MYERS, N; MITTERMEIER, R.A.; MITTERMEIER, C.G.; FONSECA, G.A.B.; KENT, J. Biodiversity hotspots for conservation priorities. **Nature**, London, v. 403., p. 853-858. fev., 2000.

OTERO, X.L.; HUERTA-DIAZ, M.A.; MACÍAS, F. Heavy metal geochemistry of saltmarsh soils from the Ría of Ortigueira (mafic and ultramafic areas, NW Iberian Peninsula). **Environmental Pollution**, Barking, v.110, p. 285-296, nov. 2000.

ROSSI, M. **Fatores formadores da paisagem litorânea: A Bacia do Guaratuba**, São Paulo, Brasil. 1999. 168p. Tese (Doutorado em Geografia Física). Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo. São Paulo. 1999.

SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1984. 346 p.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha**. São Paulo: USP/IO, 1999. 56 p.

SCHROEDER, W. H.; MUNTHER, J. Atmospheric Mercury - An Overview. **Atmospheric Environment**, Oxford, v.32, n.5, p. 809-822, mar.1998.

SILVA, I.X.; MORAES, R.P.; SANTOS, R.P.; MARTINS, S.E.; POMPEIA, S.L. A degradação dos ecossistemas da Baixada Santista, São Paulo. In: SIMPÓSIO DE ECOSSISTEMAS DA COSTA BRASILEIRA, 3., 1993, Serra Negra. **Anais...** Serra Negra: ACIESP, 1994. p. 30-38.

SILVA, M.L.S. **Biogeoquímica de elementos traço em solos de sistemas estuarinos: manguezais do Estado de São Paulo (Brasil) e marismas da Galícia (Espanha)**. 2005. 147 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2005.

SUGUIO, K.; MARTIN, L. Formações Quaternárias marinhas do litoral paulista e sul fluminense. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COASTAL EVOLUTION IN THE QUATERNARY, 1., 1978, São Paulo. **Anais...** São Paulo: IGUSP, 1978. 55 p.

SUGUIO, K. **Rochas sedimentares**: propriedades, gênese, importância econômica. São Paulo: EDUSP, 1980. 500p.

SUGUIO, K.; TESSLER, M.G. Planícies de cordões litorâneos quaternários do Brasil: origem e nomenclatura. In: LACERDA, L.D.; ARAÚJO, D.S.D.; CERQUEIRA, R.; TURQ, B. **Restingas**: origem, estrutura e processos. Niterói: CEUFF, 1984. p. 15-26.

TAVARES, G.A.; FERREIRA, J.R.; MAGALHÃES, C.E.C.; SILVA, N.C.; TADDEI, M.H.T. Mercury in the Mogi-Guaçu River Basin, SP-Brazil: The link between marginal lagoons and rivers contribution, assessed by ^{210}Pb dating profiles. **Ambio**, Stockholm, v. 32, n. 1, p. 47-61, 2003.

WEDEPOHL, K.H. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 59, n. 7, p. 1217-1232, abr. 1995.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Inorganic mercury**. Geneva: Environmental Health Criteria, 1991. n. 118, 168 p.

3 INFLUÊNCIA DO PREPARO DE AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLOS ESTUARINOS

Resumo

Influência do preparo de amostras para a determinação de mercúrio em solos estuarinos

Para que se obtenham resultados confiáveis nas determinações de metais a nível traço, técnicas ultra-limpas de amostragem, manipulação, análise e padrões de calibração têm sido requeridas. Para o elemento mercúrio (Hg), procedimentos analíticos altamente sensíveis e precisos em diferentes matrizes são de fundamental importância, em função da sua elevada toxicidade causada por baixas concentrações em algumas amostras, bem como sua natureza volátil e associação com outros compostos. As peculiaridades dos solos estuarinos, como as condições de hidromorfia e a suscetibilidade à variações no potencial redox, podem se tornar um agravante para a determinação de Hg. Buscando aperfeiçoar estes procedimentos, estudos são concentrados principalmente na eficiência de extratores e equipamentos analíticos, minimizando perdas por volatilização. No entanto, nestes testes os erros podem persistir, se a natureza da amostra e seu pré-tratamento adequado não forem considerados. Este trabalho concentra-se na comparação da extração de teores totais de Hg em amostras de solos estuarinos submetidas a diferentes preparos: amostras úmidas, sem tratamentos prévios de secagem e moagem; amostras secas pelo processo de liofilização, sem posterior moagem; amostras submetidas aos pré-tratamentos de secagem em estufa a 25°C e moagem; amostras submetidas aos pré-tratamentos de secagem em estufa a 180°C e moagem. Esperou-se definir condições ótimas de preparo da amostra, sem a interferência de processos físico-químicos nos resultados finais. Em uma amostragem detalhada nos manguezais do rio Cubatão, a contaminação com Hg também é avaliada. No processo de preparo das amostras, uma vez que a umidade em cada sub-amostra pode diferir, a determinação do conteúdo de Hg total na amostra úmida pode ser a causa primária de variabilidade entre os resultados, somada à distribuição desuniforme de raízes e matéria orgânica, e variações texturais. A utilização de amostras secas pelo processo de liofilização e posteriormente moídas contribui para a precisão analítica dos resultados gerados da extração de Hg, em solos de ambientes estuarinos. Os teores de Hg total foram determinados em concentrações superiores ao valor de alerta estabelecido pela CETESB (2001a), em solos amostrados nos manguezais do rio Cubatão. Sugere-se a análise de extração sequencial em etapa seguinte do processo de monitoramento, contribuindo para avaliação do perigo inerente aos conteúdos de Hg total determinados na área em estudo.

Palavras-chave: Preparo de amostras; Solos de manguezais; Contaminação

Abstract

Sample preparation influences on mercury determination in estuarine soils

In order to obtain reliable results in determining trace metal levels, ultraclean techniques of sample analysis, handling and calibration standards are required. For mercury (Hg), highly sensitive and precise analytical procedures in different matrix are important due to its high toxicity in low concentrations, its volatile nature and association with other compounds. The peculiarities of estuarine soils, such as their hydromorphic conditions and redox variations, may aggravate Hg determination. In order to improve these procedures, studies have focused mainly in extractor analytical equipment efficiency and in minimizing losses by volatilization. However errors may persist in these tests if the samples nature and its proper pre-treatment are not considered. This work focuses on the comparison of total Hg content extraction in estuarine soil samples submitted to different pre-treatments: fresh samples with no previous drying and grinding; dried samples by liofilization with no prior grinding; samples submitted to drying pre-treatments at 25°C and grinding; samples submitted to drying pre-treatments at 180°C and grinding. We aimed to achieve optimal conditions for sample preparation, with no interference from physicochemical processes in the final results. Since water content may differ from one sample to another, the determination of total Hg contents in the fresh samples may be the main cause of data variability. Other sources of variability are the irregular distributions of root and organic matter and textural variations. The use liofilized and ground samples may contribute to the analytical precision in the Hg extraction. Total Hg contents were found to be in concentrations higher than the alert values established by CETESB in soils from Cubatão River mangroves. We suggest a sequential extraction analysis in the following stage of monitoring process to contribute to the assessment of the inherent risk of contamination by Hg in the study site.

Keywords: Sample preparation; Mangrove soils; Contamination

3.1 Introdução

O interesse em determinar mercúrio (Hg) para estimar o seu perigo em relação ao meio ambiente, e principalmente à saúde humana, gerou um progresso no desenvolvimento de técnicas de análise para este metal. Além disso, a alta toxicidade causada por baixas concentrações de Hg em algumas amostras, bem como sua natureza volátil e associação com outros compostos, faz com que sejam necessárias técnicas bastante sensíveis e precisas para sua determinação em diferentes matrizes (CANELA, 1995; HORVAT, 1996).

Os métodos analíticos empregados na determinação de Hg são selecionados de acordo com a natureza da amostra e a concentração esperada. Recentemente, a importância de técnicas ultra-limpas de amostragem, manipulação, análise e padrões de calibração tem sido destacada para que se obtenham resultados confiáveis nas determinações de metais a nível traço. Práticas laboratoriais não executadas dentro de protocolos apropriados levam a um questionamento dos resultados obtidos, de modo que todas as medições marinhas de metais em baixas concentrações, datadas antes de 1975 são atualmente consideradas inválidas (HORVAT, 1996).

Em geral a determinação de Hg envolve os seguintes passos: coleta de amostra, pré-tratamento/preservação/estocagem da amostra, extração/purificação/pré-concentração, separação das espécies de Hg mais relevantes e quantificação. Buscando aperfeiçoar o processo, estudos são concentrados principalmente na eficiência de extratores e equipamentos analíticos, minimizando perdas por volatilização (BERCKERT et al., 1990; EPA, 1994; LIU et al., 1994; HORVAT, 1996). No entanto, nestes testes os erros podem persistir, se a natureza da amostra e seu pré-tratamento adequado não são considerados.

Nos ecossistemas de manguezais, as peculiaridades dos solos podem se tornar um agravante para a determinação de elementos, como o Hg. Os solos estuarinos, naturalmente enriquecidos em sulfetos (principalmente pirita – FeS_2), apresentam condições de hidromorfia e são bastante suscetíveis a variações no potencial redox. Após o enriquecimento com metais bivalentes, a formação de sulfetos insolúveis, como HgS , constitui uma via preferencial de adsorção (LACERDA et al., 1993; MORSE, 1994; COOPER & MORSE, 1999). Quando drenados, o processo de oxidação dos metais-piríticos pode acarretar a formação de ácido sulfúrico, resultando em valores de pH inferiores a 4,0 e subsequente liberação dos metais associados (HART, 1959).

Portanto, para obtenção de resultados representativos de Hg em solos de manguezais, atenção deve ser dada ao elevado teor de água das amostras e pré-tratamentos de secagem necessários. Procedimentos não testados para Hg e solos de estuarinos podem gerar incorretas estimativas de risco.

O presente trabalho, em sequência aos resultados obtidos no Capítulo 2, visa contribuir para o aperfeiçoamento dos padrões analíticos do metal pesado Hg. No Capítulo 2, foram verificadas concentrações de Hg superiores aos valores de alerta propostos pela CETESB (2001a), nos manguezais do rio Cascalho, próximo ao rio Cubatão. O detalhamento do perigo representado por este poluente, dentro das condições específicas do meio em que foi determinado, faz-se necessário.

Entretanto, a avaliação do potencial de risco e da toxicidade do conteúdo de Hg requer precisão dos dados, pois estes atuam como suporte para a produção de informações e tomada de decisões. Neste contexto, este trabalho concentra-se na comparação da extração de teores totais de Hg em diferentes amostras de solos estuarinos, avaliando perdas por volatilização, o que consta como um fator problemático nos procedimentos analíticos deste elemento. Esperou-se definir condições ótimas de preparo da amostra, sem a interferência de processos físico-químicos nos resultados finais.

3.2 Desenvolvimento

3.2.1 Material e Métodos

3.2.1.1 Área de estudo

A área de estudo situa-se nos manguezais às margens do rio Cubatão, bastante próxima ao complexo industrial e centro urbano da cidade de Cubatão, Estado de São Paulo. O interesse para a investigação dos teores de Hg nesta área, partiu dos resultados do capítulo anterior, nos quais foram verificadas concentrações de Hg acima dos valores de alerta estabelecidos pela CETESB (2001a) nos manguezais do rio Cascalho. Este poluente também foi verificado como insumo do processo produtivo de indústrias locais, e determinado acima dos valores de alerta em monitoramento realizado pela própria CETESB (2001b).

O clima da região caracteriza-se como tropical chuvoso, com temperatura média anual superior a 20°C e pluviosidade elevada, variando entre 2.000 a 2.500 mm, sem estação seca definida (LAMPARELLI & MOURA, 1998). A geomorfologia local apresenta um complexo sistema meândrico flúvio-estuarino, estabelecida nos deltas coalescentes de rios que drenam as vertentes da Serra do Mar, como o rio Cubatão. O carreamento de sedimentos é considerável devido a alta precipitação, ao intenso intemperismo, às escarpas e à característica torrencial dos rios ao longo de grande parte de seu curso (CINTRÓN et al., 1983)

3.2.1.2 Amostragem e Metodologia Analítica

A amostragem foi realizada em três transeções (T1, T2 e T3), constituídas de três perfis em cada área (P1, P2 e P3) e espaçamento entre pontos de coleta dos perfis de 30 m, obedecendo um gradiente de impacto (Figura 3.1).

Amostras semi-deformadas para análise de Hg foram coletadas com amostrador para solos inundados utilizando tubos de policarbonato, com 5 cm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento, somando um total de três repetições por ponto. No laboratório, a estratificação foi realizada nas seguintes profundidades: 0-2; 2-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-30 cm.

Para as amostras semi-deformadas, coletadas para análises adicionais de caracterização do solo, foi utilizado amostrador para solos inundados, que possibilita a amostragem a 1 m de profundidade. A estratificação desta coleta se deu no campo, nas seguintes profundidades: 0-5; 5-10; 10-20; 20-40; 40-60; 60-80 cm.

Imediatamente após a amostragem dos pontos, os tubos foram acondicionados verticalmente em caixas de isopor, junto às amostras estratificadas para caracterização do solo, e resfriadas a aproximadamente 4°C para o transporte até o laboratório.

Figura 3.1 – Imagem satélite da área e localização das transeções (T1, T2 e T3) de amostragem nos manguezais do rio Cubatão

Previamente a este estudo, foram analisados teores totais de Hg nas três transeções amostradas, para verificar a possível contaminação da área em estudo.

Para realização dos testes propostos, foram submetidas às análises as amostras com maior conteúdo de Hg total. Estas correspondem às amostras coletadas nos três perfis da primeira transeção, a qual se encontra mais próxima ao centro urbano e complexo industrial. Teores totais de Hg foram determinados em amostras submetidas à diferentes preparos:

- amostras úmidas, sem tratamentos prévios de secagem e moagem;
- amostras secas pelo processo de liofilização, sem posterior moagem;
- amostras submetidas aos pré-tratamentos de secagem em estufa a 25°C e moagem (MARTINEZ-CORTIZAS et al., 1999);

- amostras submetidas aos pré-tratamentos de secagem em estufa a 180°C e moagem (MARTINEZ-CORTIZAS et al., 1999).

Todas as amostras foram analisadas em triplicatas, além de provas em branco e material de referência (Sedimentos, Enviromental Canada Lake Ontário – 1,09 mg.kg⁻¹ de Hg ± 0,15), utilizando para digestão a solução de água régia (3 HCl : 1 HNO₃ v/v). Após a digestão, as leituras do conteúdo de Hg total foram realizadas nos extratos diluídos, em CVAFS (Merlin Mercury Fluorescence Detector, P.S. Analytical), utilizando SnCl₂ como carregador. Em todos os procedimentos foi utilizada água ultrapura, e o material foi descontaminado em soluções de limpeza HNO₃ 20%.

3.2.2 Resultados e Discussão

Em sequência aos resultados obtidos no Capítulo 2, a contaminação com Hg verificada em solos de manguezais do rio Cascalho foi também reproduzida nas análises dos perfis amostrados em três transeções nos solos de manguezais do rio Cubatão (Tabela 3.1). O conteúdo de Hg total notavelmente diminui abaixo da profundidade de 20 cm. Estes valores representam provavelmente os valores de fundo do sistema. O incremento de Hg em superfície pode caracterizar um efeito contaminante recente.

Elevados teores de Hg foram observados na transeção mais próxima ao centro urbano e complexo industrial. Este resultado pode estar relacionado ao efeito da diluição do poluente nos corpos d'água, a medida que se distancia da fonte poluidora, o que constitui uma deficiência para análise de contaminação em águas. Nos solos este efeito é amortizado em razão da retenção do poluente, permitindo a análise de passivos ambientais (GUILHERME et al., 2002).

Tabela 3.1 – Teores totais de Hg determinados em solos de manguezais do rio Cubatão, amostrados em transeções (T1, T2 e T3), constituídas por três perfis (P1, P2 e P3)

Profundidade (cm)	Hg Total mg.kg ⁻¹		
Perfil	T1P1	T1P2	T1P3
0-2	0,89	1,94	4,58
2-5	1,39	1,26	0,81
5-10	1,13	1,88	0,87
10-15	0,09	2,26	1,14
15-20	0,25	2,53	4,52
20-30	0,41	0,66	2,30
Perfil	T2P1	T2P2	T2P3
0-2	1,51	1,15	0,68
2-5	1,32	0,85	0,81
5-10	1,12	1,52	1,10
10-15	1,42	2,88	0,49
15-20	1,15	0,98	1,33
20-30	1,33	1,26	1,43
Perfil	T3P1	T3P2	T3P3
0-2	1,12	1,10	1,70
2-5	1,98	1,06	2,05
5-10	0,97	1,53	0,91
10-15	0,87	1,17	0,86
15-20	0,43	0,76	0,27
20-30	0,36	0,75	0,29
Material de Referência	1,1799		
Recuperação (%)	110		

Notavelmente, as concentrações de Hg permanecem superiores aos valores de alerta (0,5 mg.kg⁻¹ de Hg) estabelecidos pela CETESB (2001a), em quase totalidade das amostras analisadas. Na legislação do monitoramento vigente, práticas iniciais de intervenção já seriam exigidas, sem a compreensão clara do comportamento geoquímico das formas em que se subdividem os conteúdos totais de Hg verificados. Ressalta-se que o controle com base em valores totais de poluentes pode prover uma orientação quantitativa no processo de avaliação de áreas contaminadas, porém pode não disponibilizar informações suficientes para a tomada de decisão sobre a técnica de remediação de maior eficiência.

A comparação dos teores de Hg obtidos, submetendo as amostras à diferentes pré-tratamentos para análise, e os respectivos desvios padrões estão apresentados nas figuras 3.2, 3.3 e 3.4.

Figura 3.2 – Teores totais de Hg em profundidade, determinados no perfil T1P1, em amostras submetidas a diferentes pré-tratamentos de análise

Figura 3.3 - Teores totais de Hg em profundidade, determinados no perfil T1P2, em amostras submetidas a diferentes pré-tratamentos de análise

Figura 3.4 - Teores totais de Hg em profundidade, determinados no perfil T1P3, em amostras submetidas a diferentes pré-tratamentos de análise

Comparando-se todos os tratamentos conjuntamente, os teores totais de Hg apresentaram uma variação pouco significativa. No entanto, cada tratamento diferiu-se tendencialmente a maiores ou menores valores de Hg e de desvios padrões.

As amostras analisadas como coletadas no campo, sem tratamentos prévios, apresentaram desvios padrões elevados. Este resultado reflete a heterogeneidade das amostras dos solos de manguezais. Em uma área considerada homogênea, a análise de amostras coletadas em pontos relativamente próximos, pode gerar resultados distintos, em função de fatores diariamente atuantes na dinâmica destes solos. O aporte constante de sedimentos flúvio-marinhos e matéria orgânica, a bioturbação estruturando canais e possibilitando a aeração, e o intenso crescimento vegetativo das plantas, formando um desuniforme emaranhado de raízes, interfere substancialmente na sorção e dessorção de elementos, como o Hg (OTERO et al., 2000; FERREIRA, 2002; SILVA 2005).

No processo de preparo das amostras, uma vez que a umidade em cada subamostra pode diferir, a determinação do conteúdo de Hg total na amostra úmida pode ser a causa primária de variabilidade entre os resultados. O total de raízes e matéria orgânica, além de alterações texturais podem também afetar a precisão dos resultados. Tais fatores evidenciam a necessidade de pré-tratamentos de homogeneização da amostra, aplicando técnicas que minimizem perdas de formas voláteis de Hg, para se obter resultados representativos.

Maiores concentrações de Hg foram determinadas em amostras submetidas à liofilização, nas camadas superficiais dos solos. O processo de liofilização permite a secagem do solo empregando apenas pressão e a temperatura muito baixa (-40°C). A ausência do aquecimento pode ter sido um fator importante na diminuição das perdas de Hg por volatilização. Estas perdas envolvem principalmente as formas mais lábeis do elemento, presentes principalmente na superfície do solo (MARTINEZ-CORTIZAS et al., 1999).

Semelhantemente ao processo observado nas amostras liofilizadas, a temperatura inferior (25°C) minimiza as perdas das formas mais lábeis de Hg, presentes em superfície. Estes resultados são similares aos verificados por Martinez-Cortizas et al. (1999), que compararam resultados de Hg em amostras secas a 30°C . Tal comportamento se deve à temperatura de secagem ser próxima à temperatura ambiente, e pouco favorecer a volatilização.

Por outro lado, o processo de moagem somado ao tratamento prévio de secagem a temperatura ambiente parece contribuir para a extração das formas de Hg menos reativas,

associado a silicatos ou complexos orgânicos. Adicionalmente, o baixo desvio padrão verificado pode constituir um indicativo da contribuição do efeito da moagem na homogeneização da amostra de solo.

No tratamento envolvendo o aquecimento das amostras à temperatura de 180°C, em superfície, valores de Hg total foram inferiores aos valores obtidos pelos tratamentos de liofilização e secagem a 25°C, porém superiores nas amostras procedentes das camadas mais profundas do solo. Em profundidade, onde provavelmente o Hg presente seria de origem natural, o predomínio de formas pouco reativas (como Hg associado a silicatos e complexos orgânicos) determina a volatilização quase desprezível, enquanto que em superfície as perdas de formas lábeis, provenientes de introduções recentes, são altamente expressivas.

Para uma maior precisão do perigo inerente ao conteúdo de Hg total presente nos solos de manguezais do rio Cubatão, a extração sequencial torna-se necessária numa etapa seguinte do processo. O monitoramento correlacionando as formas químicas de Hg e as condições do meio pode muito contribuir para a avaliação do potencial tóxico deste elemento.

3.3 Conclusões

- Os teores de Hg total foram determinados em concentrações superiores ao valor de alerta estabelecido pela CETESB (2001a), em solos amostrados nos manguezais do rio Cubatão.
- Nas análises dos solos estuarinos, os diferentes teores de água das sub-amostras constituem a causa primária da variabilidade dos resultados.
- Em solos de ambientes estuarinos, a utilização de amostras secas pelo processo de liofilização e posteriormente moídas contribui para a precisão analítica dos resultados gerados da extração de Hg.
- Sugere-se a análise de extração sequencial em etapa seguinte do processo de monitoramento, contribuindo para avaliação do perigo inerente ao conteúdo de Hg total presente nos solos de manguezais do rio Cubatão.

Referências

- BECKERT, W.F.; MESSMAN, J.D.; CHURCHWELL, M.E.; et al. Evaluation of SW-846 cold-vapour mercury methods 7470 and 7471. In: FRIEDMAN, D. **Waste testing and quality assurance**. Philadelphia: American Society for Testing and Material, 1990. v. 2, n. 1062, p.247-257.
- CANELA, M.C. **Determinação de mercúrio a nível de traço: Aplicação em amostras de interesse ambiental**. 1995. 113 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1995.
- CITRÓN, G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Introducción a la ecología del manglar**. Montevideo: Oficina regional de ciencia e tecnología de la Unesco para América Latina y el Caribe, 1983. 109p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001a. 247 p. (Relatório Técnico CETESB).
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Sistema Estuarino de Santos e São Vicente**. São Paulo: CETESB, 2001b. 178 p. (Relatório Técnico CETESB).
- COOPER, D.C.; MORSE, J.W. Selective extraction chemistry of toxic metal sulfides from sediments. **Aquatic Geochemistry**, Dordrecht, v. 5, p. 87-97, mar. 1999.
- ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste. **Method 7471: Mercury in Solid or Semisolid Waste (Manual Cold-Vapor Technique)**. In: Test Methods for Evaluating Solid Waste. Washington: EPA, 1994.
- FERREIRA, T.O. **Solos de mangue do rio Crumahú (Guarujá - SP): pedologia e contaminação por esgoto doméstico**. 2002. 113 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2002.
- GUILHERME, L.R.G. **Análise de risco: Fundamentos e conceitos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., 2005, Recife. Viçosa: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2005. 1 CD-Rom. Palestra.

HART, M.G.R. Sulphur oxidation in tidal mangrove soils of Sierra Leone. **Plant and soil**, The Hague, v.3, p.215-236, 1959.

HORVAT, M. Mercury analyses and speciation. In: BAEYENS, P.M.; EBINGHAUS, W.R.; VASILIEV, O. **“Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances”**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1996. p. 1-31.

LACERDA, L.D.; CARVALHO, C.E.V.; TANIZAKI, K.F.; OVALLE, A.R.; REZENDE, C.V. The biogeochemistry and trace metals distribution of mangrove rhizospheres. **Biotropica**, Washington, v. 25, p. 252-257, 1993.

LAMPARELLI, C.C.; MOURA, D.O. **Mapeamento dos ecossistemas costeiros do Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 1998. 108 p.

LANDSAT 7 ETM. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2002. Imagem satélite. Canais 3, 4 e composição colorida 3, 4 e 5. Escala: 1:100.000.

LIU, K.Z.; WU, Q.G.; LIU, H.I. Application of a Nafion - Schiff-base modified electrode in anodic-stripping voltammetry for the determination of trace amounts of mercury. **The Analyst**, London, v.115, n. 6, p. 835-837, 1990.

MARTÍNEZ-CORTIZAS, A.; PONTEVEDRA-POMBAL, X.; GARCÍA-RODEJA, E., NÓVOA-MUÑOZ, J.C.; SHOTYK, W. Mercury in a Spanish Peat Bog: Archive of climate change and atmospheric metal deposition. **Science**, Paris, v. 284, p. 939-942, mai. 1999.

MORSE, J.W. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 46, p. 1-6, 1994.

OTERO, X.L.; HUERTA-DÍAZ, M.A.; MACÍAS, F. Heavy metal geochemistry of saltmarsh soils from the Ría of Ortigueira (mafic and ultramafic areas, NW Iberian Peninsula). **Environmental Pollution**, Barking, v.110, p.285-296, 2000.

SILVA, M.L.S. **Biogeoquímica de elementos traço em solos de sistemas estuarinos: manguezais do Estado de São Paulo (Brasil) e marismas da Galícia (Espanha)**. 2005. 147 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2005.

4 EXTRAÇÃO SEQUÊNCIAL DE MERCÚRIO EM SOLOS DE MANGUEZAIS DO RIO CUBATÃO, ESTADO DE SÃO PAULO

Resumo

Extração sequencial de mercúrio em solos de manguezais do rio Cubatão, Estado de São Paulo

O metal pesado mercúrio (Hg) apresenta um ciclo biogeoquímico complexo, compondo formas altamente tóxicas e outras não biodisponíveis. Como alternativa para diminuir os impactos decorrentes da limitação tecnológica e dos altos custos da remediação, a revisão dos valores alvo a serem atingidos no seu monitoramento tem sido elaborada. Das concentrações totais de Hg apenas a fração biodisponível, nas condições de pH e Eh dominantes em solos de manguezais, oferece risco ao meio ambiente e à saúde humana. Neste contexto, a extração sequencial apresenta-se como ferramenta interessante para a determinação da potencial toxicidade associada a cada metal, quantificando, seletivamente, sua distribuição em solos e sedimentos. O objetivo deste trabalho foi avaliar as formas químicas de Hg por meio de um método de extração sequencial aplicado aos solos de manguezais, para análise do seu potencial de remobilização e disponibilidade para o meio ambiente, em correlação com parâmetros químicos. Buscando avaliar ainda as perdas de Hg por volatilização, limitantes nos procedimentos analíticos deste elemento, comparou-se amostras de solo submetidas à extração sequencial liofilizadas com amostras secas em estufa a 180°C. Nos resultados obtidos da relação Eh e pH foi verificado que a quase totalidade das amostras se situam no campo de estabilidade do Hg elementar e em menor proporção no campo de estabilidade do HgS, favorecendo a formação de Hg elementar e o processo de piritização. Os conteúdos elevados de carbono orgânico e enxofre não apresentaram um padrão uniforme de distribuição através dos perfis amostrados nos solos de manguezais do rio Cubatão. O Hg encontra-se associado principalmente à fração pirítica, enquanto que nas frações mais reativas dos solos, foram determinadas menores concentrações de Hg (frações trocável e solúvel, carbonatos, ferridrita e lepidocrocita), e concentrações ainda relativamente inferiores na fração correspondente às formas cristalinas de ferro, em todas as amostras. Comparativamente, os resultados do fracionamento utilizando amostras liofilizadas apresentaram maiores concentrações de Hg associado às frações mais reativas do solo em relação aos resultados do fracionamento utilizando amostras secas em estufa a 180°C. Para aperfeiçoamento do processo de extração sequencial empregado neste trabalho, sugere-se a otimização do número de frações removidas, para inclusão de frações específicas dos solos estuarinos, como a matéria orgânica e o Hg elementar.

Palavras-chave: Mercúrio, Extração Sequencial, Solos de manguezais

Abstract

Mercury sequential extraction in mangrove soils from Cubatão River, São Paulo State

Mercury (Hg) has a complex biogeochemical cycle, occurring both as highly toxic and non-bioavailable forms. As an alternative to lessen the impacts resulting from technological limitations and the high costs of remediation, a reassessment of the maximum allowed values in its monitoring is being done. From the total concentrations, only the bioavailable fraction, under conditions of constant pH and Eh, offers a potential threat to the environment and to human health. In this context, the sequential extraction is an important tool for determining the effective toxicity associated to each metal by selectively quantifying its distribution in soils and sediments. The aim of this work was to evaluate the chemical forms of Hg by a sequential extraction method applied to mangrove soils to analyze its remobilization potential and availability for the environment in correlation with chemical parameters. Since Hg losses by volatilization are often limiting analytical procedures, the lyophilized soil samples were compared to the samples dried at 180°C. The results from the correlation between Eh and pH demonstrated that the great majority of samples are in the stability field of HgS, facilitating the formation of elemental Hg and the pyritization process. The high sulfur and organic carbon contents do not present a uniform distribution pattern throughout the soil profiles from Cubatão River. Sequential extraction data show that Hg is mainly associated to the pyritic fraction, followed by the most reactive fractions (soluble, exchangeable, carbonates, ferrihydrite and lepidocrocite fractions), and the fraction corresponding to crystalline iron oxides. Speciation data obtained from lyophilized samples presented comparatively higher Hg concentrations associated to the more reactive soil fractions than those obtained from dried samples at 180°C. In order to improve the sequential extraction technique, we suggest the replacement of some extracted fractions to include other more relevant to mangrove soils such as, Hg associated to organic matter and elemental Hg.

Keywords: Mercury; Sequential extraction; Mangrove soils

4.1 Introdução

Devido aos possíveis riscos à saúde humana e ao ambiente, associados a alguns metais pesados, a sua concentração em solos tem sido rigorosamente regulamentada em diversos países. Contudo, ressalta-se que a determinação dos teores totais de metais pesados no solo não é, usualmente, de grande utilidade, quando se busca compreender os processos que afetam a ciclagem e a biodisponibilidade desses elementos (MCBRIDE, 1994).

Solos possuem características únicas quando comparados aos outros componentes da biosfera (ar, água e biota), pois se apresentam não apenas como um dreno para contaminantes, mas também como um tampão natural que controla o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). As reações que controlam a disponibilidade de metais pesados em solos compreendem adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, e complexação (BARROW, 1989). Estes processos são influenciados por diferentes atributos, sendo o pH e o Eh (potencial redox) os mais relevantes (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001), pois além de afetarem diretamente tais reações, são também os principais fatores que controlam a especiação de metais pesados em solução.

Em ambientes costeiros, onde a formação do solo se dá por influência dos aportes marinhos (ricos em enxofre) e fluviais, os processos que controlam o enriquecimento de metais pesados se desencadeiam de acordo com a especificidade mineralógica. Solos que tenham a mesma concentração total de íons de um metal pesado podem variar por um fator de ao menos dez, em termos de toxicidade para os organismos. Essa variação ocorre principalmente devido à presença de sulfetos, os quais controlam a disponibilidade dos metais (BAIRD, 2002). Se a concentração de íons sulfeto excede a concentração total de metais, todos os íons metálicos estarão retidos como sulfetos insolúveis, ficando indisponível do ponto de vista biológico em valores normais de pH. Porém, se a concentração de sulfeto é menor que a dos metais, a quantidade dos metais correspondente à diferença de concentrações estará biologicamente disponível (BAIRD, 2002).

No caso do mercúrio (Hg) depositado em ecossistemas de manguezais, a formação de sulfetos insolúveis (HgS) constitui um mecanismo importante de “filtração” do metal proveniente das águas e efluentes. No entanto, embora o Hg na forma Hg^{2+} encontre-se fortemente ligado aos sedimentos e não re-solubilize, problemas ambientais têm surgido devido a

conversão do metal em metil-mercúrio (CH_3HgX), e à sua subsequente liberação na cadeia alimentar aquática (BAIRD, 2002).

Uma vez introduzido no ambiente, o Hg apresenta um ciclo complexo composto as formas inorgânica e/ou orgânica (Figura 4.1). Na forma inorgânica pode ser encontrado sob três diferentes estados de oxidação: o Hg elementar (Hg^0), o qual se encontra principalmente na forma de gás, o Hg monovalente (Hg_2^{2+}), forma pouco estável em sistemas naturais, e o Hg bivalente (Hg^{2+}). Na forma orgânica, o Hg bivalente apresenta-se ligado covalentemente a um radical orgânico, sendo o metil-mercúrio (CH_3HgX) e o dimetil-mercúrio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) os mais comuns. A conversão entre estas diferentes formas de Hg é a base do complexo padrão de distribuição do elemento em seu ciclo biogeoquímico, e de sua magnificação biológica (MICARONI et al., 2000).

Figura 4.1 – Ciclo biogeoquímico do Hg (adaptada de Baird, 2002)

O processo de formação de dimetil-mercúrio ocorre nos solos de mangue, rios e lagos, especialmente sob condições anaeróbicas, quando bactérias e microorganismos anaeróbios convertem Hg^{2+} em dimetil-mercúrio. O agente ativo do processo de metilação é um constituinte comum dos microorganismos; um derivado da vitamina B_{12} com um ânion CH_3^- ligado a um cobalto, chamado metil-cobalamina. Devido à sua volatilidade, o dimetil-mercúrio evapora-se da

água (desgasifica) com relativa rapidez, a menos que seja transformado, sob condições ácidas na forma metil-mercúrio. O metil-mercúrio, composto menos volátil, é formado pelo mesmo processo que o dimetil-mercúrio, mas ainda mais rapidamente, predominando, em soluções aquosas neutras ou ácidas, a produção de metil-mercúrio sobre a produção de dimetil-mercúrio (BAIRD, 2002).

O metil-mercúrio é uma toxina de elevada periculosidade, já que é solúvel no tecido gorduroso dos animais. Uma vez ingerido, é convertido em compostos nos quais o radical X (CH_3HgX) é um aminoácido que contém enxofre; sob algumas dessas formas, ele é solúvel no tecido biológico podendo atravessar tanto a barreira sangue-cérebro quanto a barreira placentária humana (BAIRD, 2002).

Na busca do aperfeiçoamento das ferramentas de controle, a revisão dos valores alvo a serem atingidos tem sido elaborada, como alternativa para diminuir os impactos decorrentes da limitação tecnológica e dos altos custos da remediação. As concentrações elevadas de metais pesados em solos e sedimentos não significam necessariamente situações de risco ambiental, porque da concentração total apenas a fração biodisponível, nas condições de pH e Eh em média constantes das águas, oferece risco (FIGUEIREDO, 2000).

A extração sequencial tem o objetivo de medir seletivamente, a distribuição de metais em solos e sedimentos (SHANNON & WHITE, 1991), constituindo ferramenta importante para a determinação da potencial toxicidade associada a cada metal. Os extratores, o tempo de extração e a relação entre o solo e a solução utilizados na extração sequencial, são selecionados com o objetivo de solubilizar frações específicas da fase sólida com o mínimo de interferência das demais frações (TESSIER, 1979).

Correlacionando a forma química extraída pelo fracionamento e a concentração do metal determinada, pode-se avaliar o potencial de remobilização, e conseqüentemente a disponibilidade para interações elemento-água e elemento-organismos aquáticos. Aqueles metais, cuja extração indica uma maior ocorrência na fase residual, não representam risco ao meio ambiente, pois não estariam disponíveis às reações de oxi-redução e solubilização. Por outro lado, os metais cuja extração indica predominância das fases oxidável, redutível e lixiviável, representam um risco crescente ao meio ambiente, pois são sensíveis a pequenas variações dos valores de pH e do potencial de oxiredução da água (TESSIER, 1979).

Buscando contribuir para o detalhamento da geoquímica e toxicidade do Hg, quantificado em elevadas concentrações nos manguezais do rio Cubatão (Capítulo 3), este trabalho tem o objetivo de avaliar as formas químicas de Hg por meio de um método de extração sequencial. O método é aplicado aos solos de manguezais, para análise do seu potencial de remobilização e disponibilidade para o meio ambiente, relacionando as condições químicas. É avaliada ainda a diminuição das perdas de Hg por volatilização durante o procedimento analítico, o que consta como uma dificuldade para a precisão das determinações de Hg.

4.2 Desenvolvimento

4.2.1 Material e Métodos

Os teores de Hg determinados no Capítulo 3 estiveram superiores aos valores de alerta ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Hg) estabelecidos para controle da poluição pela CETESB (2001a), indicando uma possível alteração na qualidade natural dos solos. Para investigação da contaminação com Hg é proposto pela CETESB um monitoramento das águas subterrâneas. Esta análise é fundamental para a verificação de formas solúveis de Hg, que possam estar sendo lixiviadas, contaminando o lençol freático. Porém, a extração sequencial constitui uma análise direta das formas de Hg presentes no solo, quantificando as formas biodisponíveis e, portanto, avaliando sua potencial toxicidade. Logo, partindo do estudo das concentrações totais de Hg apresentados no Capítulo 3, foi iniciado o detalhamento geoquímico de solos amostrados em três transeções, sequencialmente, à jusante de imediações urbanas e industriais, nos manguezais do rio Cubatão (ver Capítulo 3 - Figura 3.1).

4.2.1.1 Metodologia Analítica

Foram analisados atributos químicos do solo, condicionadores da ciclagem de Hg em todas as amostras coletadas no manguezal do rio Cubatão e, para otimizar o procedimento de extração sequencial de Hg, foram selecionadas amostras em função das concentrações consideradas danosas para o meio ambiente.

O pH e o potencial redox (Eh) foram determinados no campo no momento da amostragem. O Eh foi determinado utilizando eletrodo combinado de platina, tomando os valores quando as variações foram inferiores a $5 \text{ mV} \cdot \text{Min}^{-1}$. Para correção do valor obtido adicionou-se o potencial do eletrodo de referência em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (244 mV).

O conteúdo de carbono orgânico total (TOC) e enxofre (S) foram determinados em analisadores elementares (Leco CNH-1000 e Leco 100 S-C 144 DR, respectivamente).

Para a extração sequencial, com o objetivo de avaliar as perdas de Hg limitantes nos procedimentos analíticos deste elemento, foram pesados 1,0 g de solo liofilizado e 1,0 g de solo seco a 180°C , em tubos de centrífuga de polietileno de alta densidade. Com base nos métodos propostos por Huerta-Díaz & Morse (1990) e Fortín et al. (1993), foi definido o fracionamento considerando as frações particularmente relevantes para solos de mangue. Em seguida procedeu-se as seguintes extrações:

Fração 1 – Hg trocável e solúvel – Foram adicionados às amostras de solo 30 mL de MgCl_2 1 M a pH 7,0, ajustado com NaOH 0,1 M. O conjunto foi agitado por 30 minutos a temperatura ambiente.

Fração 2 – Hg associado a carbonatos – Para extração foram utilizados na mesma amostra de solo da fração anterior 30 ml de acetado de sódio 1 M a pH 5,0, ajustado com ácido acético concentrado, agitando por 5 horas a temperatura ambiente.

Fração 3 – Hg associado à ferridrita – Foram adicionados 30 ml de hidroxilamina 0,04 M + ácido acético 25% (v/v) no solo da fração 2, sendo o conjunto agitado por 6 horas a 30°C .

Fração 4 – Hg associado à lepidocrocita – Para determinação de Hg associado à lepidocrocita o processo anterior é novamente aplicado, adicionando-se 30 ml de hidroxilamina 0,04 M + ácido acético 25% (v/v) no solo da fração 3, porém a agitação durante 6 horas é realizada a 96°C .

Fração 5 – Hg associado a formas cristalinas de ferro – Ao solo residual da fração 4 foram adicionados 20 ml de citrato de sódio 0,25 M + bicarbonato de sódio 0,11 M + 3 g de ditionito de sódio, e o conjunto foi agitado durante 30 minutos a 75°C .

Fração 6 – Hg associado a pirita – Para remoção de frações interferentes à extração de Hg associado a pirita, inicialmente foram adicionados 30 mL de ácido fluorídrico 10 M submetendo as amostras a agitação durante 16 horas, com posterior adição de 5 g de ácido bórico e agitação por 8 horas, eliminando frações silicatadas. Em sequência, para eliminação da matéria orgânica

foram acrescentados ao solo residual da fração anterior 15 mL de ácido sulfúrico concentrado, agitando durante 2 horas. Finalmente, foram adicionados 10 mL de HNO₃, agitando o conjunto por 2 horas a temperatura ambiente, para a extração de Hg associado à fração pirítica.

Após o processamento de cada fração, os extratos foram centrifugados por 15 minutos a 10000 rpm e filtrados com papel de filtro Whatman 42. O solo residual foi lavado com 20 mL água ultrapura entre todos os processos, para eliminação dos extratores anteriormente utilizados, descartando o sobrenadante após centrifugação. Para quantificação do Hg foi utilizado Espectrofotometria de Fluorescência Atômica com vapor frio (CVAFS).

4.2.2 Resultados e Discussão

De acordo com os valores de pH e Eh (Figura 4.2), o solo estudado encontra-se sob condições anaeróbias e, portanto, dentro das condições definidas como hidromórficas (FERREIRA, 2002; ESTADOS UNIDOS 1999).

Os solos de manguezais do rio Cubatão apresentaram pH entre 6,2 e 7,3, considerados portanto como ligeiramente ácido a neutro. Esta acidez pode estar relacionada à presença de ácidos húmicos (PONNAMPERUMA, 1972), formados a partir da degradação da matéria orgânica, cuja ocorrência é abundante em solos de mangue. Para os valores de Eh, observa-se o comportamento decrescente nas camadas mais profundas em todos os perfis, resultante de aeração deficiente, em conformidade com a ocorrência deste parâmetro para solos inundados (ESTADOS UNIDOS 1999). A combinação destas variáveis, pH e Eh, consideravelmente, controlam a mobilidade de metais pesados nos solos, por meio das transformações nas condições do meio natural (CALMANO et al., 1993).

Figura 4.2 – Comportamento dos valores de pH e Eh em profundidade nos perfis (P1, P2 e P3) das tranções amostradas em solos de manguezais do rio Cubatão

O Eh do solo pode afetar diretamente a distribuição de metais pesados através de uma alteração no estado de oxidação do próprio metal, ou indiretamente através de uma alteração do estado de oxidação dos íons que formam complexos com estes metais (CLARK et al., 1998). Em condições anóxicas com pH próximo da neutralidade e valores de Eh abaixo de -120 mV o sulfato (SO_4^{2-}) pode ser reduzido a forma S^{2-} que pode reagir formando sulfetos de metais (como greigita ou pirita), e a atividade microbiana tende a degradar material orgânico de elevado peso molecular, produzindo ácidos orgânicos simples (SPOSITO & PAGE, 1985; CLARK et al., 1998). Bactérias sulfato redutoras utilizam moléculas orgânicas simples para obter energia por redução do sulfato potencializando a formação dos sulfetos ligantes de metais (CLARK et al., 1998). Considerados tais processos, os solos de manguezais do rio Cubatão constituem importantes “filtros biológicos”, visto que, a projeção em diagrama $\text{pH}=\text{f}(\text{Eh})$, para o sistema Hg-O-H-S-Cl, demonstra condições favoráveis ao processo de formação da pirita, forma estável e insolúvel em condições anóxicas (BAIRD, 2002), promovendo condições adequadas à precipitação dos metais e diminuindo o potencial toxicológico das elevadas concentrações de Hg determinadas (Figura 4.3).

Nos resultados obtidos da correlação Eh e pH observa-se que a quase totalidade das amostras se situam no campo de estabilidade do Hg elementar e em menor proporção no campo de estabilidade do HgS. A formação de Hg elementar, de similar estabilidade em comparação com o HgS, pode ocorrer nestes ambientes também como resultado da respiração anaeróbia de bactérias. Porém, cabe ressaltar ainda pelo diagrama $\text{pH}=\text{f}(\text{Eh})$, que com alterações mínimas nos valores de Eh e, particularmente, em baixos valores de pH, a quantidade de Hg^{2+} associadas a íons Cl^- e hidróxidos aumenta. O íon cloreto é considerado um contaminante natural das águas em sistemas estuarinos (HYPOLITO et al., 2005). Deste modo, é necessário atentar para o fato das formas de Hg ligado a cloretos (HgCl^+ , HgCl_2^0 , HgCl_3^- e HgCl_4^{2-}) apresentarem significativa mobilidade, podendo ser rapidamente absorvidas pela biota aquática (HYPOLITO et al., 2005).

SISTEMA Hg-O-H-S-Cl

Figura 4.3 – Diagrama de estabilidade para as diferentes formas de Hg (adaptado de Davis & Bloom, 1997)

Embora solos de manguezais, em geral, sejam caracterizados por apresentarem potencial redox negativo, camadas de solos superficiais próximos às margens de rios e camadas de subsuperfície em algumas partes dos manguezais podem ser caracterizadas por condições óxicas (CLARK et al., 1998; SILVA, 2005). Esta variação foi observada na área em estudo, onde os pontos próximos às margens, juntamente com o terceiro ponto amostrado na segunda e terceira transeções, apresentaram valores de Eh superiores aos outros perfis. Segundo Bloomfield & Coulter (1973), nos locais em que ocorre o secamento periódico ou em que o solo é bem aerado por processos biológicos (como bioturbação ou liberação de oxigênio pelas raízes da plantas) a oxigenação propicia a formação de sulfatos. Ácido sulfúrico (H_2SO_4) é produzido em grandes quantidades por estas reações, promovendo a diminuição considerável do pH do solo e favorecendo a mobilização dos metais presentes nos solos (EVANGELOU, 1995).

O conteúdo total de carbono foi elevado, estando estes resultados de acordo com Ferreira (2002) e Prada-Gamero et al. (2003), que estudaram solos de manguezais do rio Crumahú,

também na Baixada Santista. Segundo Lacerda (1998), teores elevados de carbono em ecossistemas de manguezais se devem aos aportes de biomassa provenientes da vegetação densa e às condições hidromórficas.

Os conteúdos totais de carbono em todos os pontos da primeira transeção (Tabela 4.1) foram inferiores comparados aos demais conteúdos determinados nos pontos das transeções à jusante, mais distanciadas das imediações urbanas e industriais.

Manguezais são, geralmente, sistemas jovens uma vez que a dinâmica das marés nas áreas onde se localizam produz constante modificação na topografia desses terrenos, resultando numa sequência de avanços e recuos da cobertura vegetal produtora de biomassa (SCHAEFFER-NOVELLI, 1999). Somado a isto, a degradação da área pelo avanço da ocupação populacional e atividades industriais e conseqüente movimentação do solo por processos de erosão, podem contribuir para perdas de matéria orgânica, e conseqüentemente, de carbono nos solos de manguezais ao longo do rio Cubatão.

Problemas com o metal pesado Hg têm sido relatados em locais ricos em matéria orgânica como os ambientes de manguezais. Como citado anteriormente, embora o Hg na forma Hg^{2+} encontre-se fortemente ligado aos solos e não se re-solubilize, as bactérias anaeróbias metilam o íon Hg^{2+} para formar o metil-mercúrio e o dimetil-mercúrio, que desorvem, rapidamente, das partículas inorgânicas dos solos e dissolvem-se na água intersticial e corpos d'água, possibilitando a sua entrada na cadeia alimentar (BAIRD, 2002). Portanto, o risco ambiental da presença de altos teores de Hg e carbono total elevado nos solos amostrados deve ser considerado.

Tabela 4.1 - Conteúdo total de C orgânico (%) e S (%) em solos de manguezais do Rio Cubatão.

Profundidade (cm)	% S	% C	% S	% C	% S	% C
Perfil	T1P1		T1P2		T1P3	
0-2	0,33	4,31	0,57	4,22	0,51	3,93
2-5	0,34	3,43	0,58	3,55	0,55	2,11
5-10	0,05	2,07	0,86	4,21	4,90	1,72
10-15	0,17	0,67	1,92	5,91	0,61	1,80
15-20	0,14	0,34	0,25	0,82	1,01	3,45
20-30	0,15	0,15	1,54	4,42	1,31	4,15
Perfil	T2P1		T2P2		T2P3	
0-2	1,69	8,76	1,75	11,28	1,89	10,95
2-5	1,94	8,55	2,21	11,36	1,84	9,31
5-10	2,44	8,74	1,99	10,19	2,04	10,41
10-15	2,49	9,70	2,42	11,52	2,69	11,79
15-20	2,14	7,59	2,47	11,89	2,59	12,61
20-30	2,80	12,21	2,33	10,06	2,29	8,02
Perfil	T3P1		T3P2		T3P3	
0-2	2,10	8,80	1,78	11,31	0,92	10,47
2-5	1,79	7,73	1,90	11,58	1,44	9,68
5-10	1,86	8,64	2,46	11,26	1,97	9,33
10-15	3,36	11,14	2,74	9,54	2,41	9,95
15-20	4,35	8,12	3,08	13,10	3,58	7,99
20-30	3,64	7,15	2,98	13,69	4,12	7,07

O conteúdo total de S foi elevado em todos os perfis analisados, apresentando comportamento crescente em profundidade (Tabela 4.1). O enriquecimento de S em ambientes costeiros segundo Baird (2002), é proveniente da formação do solo, cujo processo é bastante afetado por influência dos aportes marinhos (concentrados em S).

A dinâmica do enxofre no solo está intimamente ligada à precipitação de metais pesados, aos processos de oxi-redução e à atividade microbiana conforme discutidos anteriormente. A distribuição do mesmo em sistemas estuarinos abrange desde o estado altamente reduzido -2, encontrado no gás sulfeto de hidrogênio (H_2S), e minerais insolúveis que contêm o íon sulfeto (S^{2-}), até o estado altamente oxidado +6, encontrado no ácido sulfúrico (H_2SO_4), e sais que contêm o íon sulfato (SO_4^{2-}) (BAIRD, 2002).

Na geoquímica do Hg em ambiente redutor, como é o presente caso, a oxidação, tanto da matéria orgânica quanto das formas químicas reduzidas existentes, pode ocasionar a mobilização do elemento retido ou precipitado. Por exemplo, sulfetos ao se oxidar liberam o Hg; o gás sulfídrico que no processo de oxidação diminui o pH do solo, tornando algumas espécies solúveis; ou a matéria orgânica que quando consumida libera as substâncias retidas ou complexadas (HUERTA-DÍAZ & MORSE, 1990). Sendo assim, processos oxidativos em ambiente anóxico devem ser cuidadosamente avaliados.

De acordo com os resultados da extração sequencial, verificou-se que a maior parte do Hg analisado foi extraído na fração 6 (70 a 90 % do Hg total), que constitui a fração pirítica do solo. Esta associação é denominada tradicionalmente na literatura como “metal-pirítico”, por exemplo mercúrio-pirítico (HUERTA-DÍAZ & MORSE, 1990). Nas frações mais reativas dos solos, foram determinadas menores porcentagens de Hg (frações 1, 2, 3 e 4), e porcentagens ainda relativamente inferiores na fração 5, em todas as amostras (Figuras 4.9 e 4.10).

Estes resultados estão em concordância com trabalhos realizados em sistemas estuarinos avaliando a geoquímica de metais pesados (MARINS et al., 1998; LECHLER et al., 1997; COOPER & MORSE, 1999; HYPOLITO et al., 2005). Assim como neste trabalho, estes autores verificaram valores de pH e Eh imprimindo um ambiente redutor favorável à formação e estabilidade da pirita, possibilitando a presença de formas estáveis de Hg, como sulfetos (HgS).

Marins et al. (1998), submeteram amostras de sedimentos da Baía de Sepetiba, secas a 60°C, ao processo de extração sequencial, removendo Hg associado às seguintes frações: Trocável; Oxi-hidróxidos amorfos de ferro e manganês; Oxi-hidróxidos cristalinos de ferro e manganês; e Matéria orgânica. Do conteúdo total de Hg, determinado adicionalmente, porcentagens superiores a 95% foram altamente refratadas pelos extratores utilizados no fracionamento. Isto sugere que a diferença, correspondente ao conteúdo de Hg denominado residual, pode estar associado principalmente às frações silicatos ou sulfetos (LECHLER et al., 1997), não analisadas em detrimento da marcha analítica. Todavia, a semelhança de elevados teores de Hg determinados em frações mais estáveis, tal como verificado no presente trabalho, é observada. Os metais, cujo fracionamento indica maior ocorrência na fase residual, não representam risco ao meio ambiente, pois não estariam sujeitos às reações de oxi-redução e solubilização (TESSIER et al., 1979).

Figura 4.9 – Extração sequencial de Hg em amostras dos solos de manguezais do rio Cubatão, secas a 180°C

Figura 4.10 – Extração sequencial de Hg em amostras dos solos de manguezais do rio Cubatão, secas por liofilização

Comparativamente, os resultados do fracionamento utilizando amostras liofilizadas apresentaram maiores concentrações de Hg associado às frações mais reativas do solo em relação aos resultados do fracionamento utilizando amostras secas em estufa a 180°C. Esta variação pode indicar uma mobilidade das formas de Hg provenientes do mercúrio-pirítico, durante o processo de liofilização. Com base nos teores totais, relativamente superiores nas amostras liofilizadas, a oxidação do solo durante o processo de secagem pode ter possibilitado a transição do Hg associado a sulfetos para as frações mais disponíveis. No caso das amostras secas a 180°C, estas formas de Hg ligado a sulfetos mais instáveis, podem ter se volatilizado implicando em perdas no processo de determinação.

No meio natural, este mecanismo de oxidação sem perdas por volatilização pode constituir um agravante para áreas contaminadas com Hg. Devido à instalação de complexos industriais e ocupação urbana em áreas de manguezais, estes ecossistemas tem sido drenados, acarretando na aeração do solo. Conseqüentemente, esta técnica propicia a disponibilidade do Hg para as formas mais reativas do solo, potencializando sua toxicidade.

Em relação ao método de extração seqüencial empregado, é necessário, ainda, incluir a extração das frações associadas à matéria orgânica e Hg elementar, ambas de fundamental importância considerando o ciclo biogeoquímico do Hg. No entanto, para o aperfeiçoamento da marcha analítica, diversos fatores devem ser estudados. Segundo Tessier et al. (1979) métodos de fracionamento têm sido utilizados indiscriminadamente para solos e sedimentos, analisando diferentes metais pesados, sem que tais metodologias sejam validadas. Os esquemas de extração não são padronizados e várias modificações são realizadas para adaptar a metodologia às condições particulares do material pesquisado (SILVEIRA, 2002). A falta de uniformidade dos reagentes e das condições experimentais, também dificulta a comparação dos resultados (ARUNACHALAM et al., 1996). Zang et al. (1998) estudaram dois métodos de extração seqüencial de metais e obtiveram resultados distintos quando utilizaram um mesmo reagente para remover a fração óxidos de ferro e manganês, porém variando a temperatura e o modo de agitação. Além disto, conforme o procedimento adotado e seu respectivo grau de complexidade, a fração residual pode ser superestimada, ou seja, quanto mais simplificado o método, maior será a concentração do metal na fração residual (SILVEIRA, 2002).

Vários compostos são utilizados para extrair metais associados a matéria orgânica do solo, tais como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e hipoclorito de sódio (NaOCl). O extrator H₂O₂ pode

também solubilizar óxidos de manganês (TESSIER et al., 1979), formas presentes em solos de manguezais. O extrator NaOCl (5 a 6 %) a pH 8,5, pode ser uma alternativa, parecendo ser seletivo e removendo completamente o carbono orgânico da amostra de solo (SHUMAM, 1985).

O Hg elementar é geralmente determinado em uma extração paralela, denominada pirólise, aquecendo a amostra a temperaturas variáveis entre 80 e 180°C, na ausência de oxigênio. No entanto, este aquecimento pode promover perdas por volatilização de quantidades consideráveis de formas de Hg (BLOOM et al., 2003).

Por fim, para o fracionamento adotado, o aumento do número de frações pode tornar o procedimento extremamente trabalhoso sendo necessária a otimização sistemática da metodologia. Testes analíticos são essenciais para uma melhor definição de extratores específicos à matéria orgânica e ao Hg elementar.

4.3 Conclusões

- Foi observada uma maior aeração nas camadas superficiais, tendendo às condições anóxicas em profundidade.
- A relação $\text{pH} = f(\text{Eh})$, para o sistema Hg-O-H-S-Cl, demonstrou condições favoráveis à formação e estabilidade da pirita e de Hg elementar.
- Uma maior concentração de Hg foi determinada associada à fração pirítica das amostras de solo (70 a 90% do Hg total) e em porcentagens inferiores associada às frações mais reativas (10 a 30 % do Hg total).
- As amostras submetidas ao processo de liofilização apresentaram concentrações relativamente superiores nas frações mais reativas dos solos, em comparação com as amostras secas em estufa a 180°C.
- Sugere-se a otimização sistemática da metodologia de extração sequencial específica para solos de manguezais, com diferenciação de metais pesados.
- Testes analíticos são também necessários para a inclusão das frações de Hg associados à matéria orgânica e ao Hg elementar, no fracionamento.

Referências

ARUNACHALAM J.; EMONS H.; KRASNODEBSKA B.; MOHL C. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. **The Science of the Total Environment**, v. 181, p. 147-159, 1996.

BAIRD, C. **Química ambiental**. Tradução de: RECIO, M.A.L.; CARRERA, L.C.M. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BARROW, N.J. The reaction of plants nutrients and pollutants with soil. **Australian Journal Soil Reserch**, Melbourne, v. 27, p. 475-492, 1989.

BLOOMFIELD, C.; COULTER, J.K. Genesis and management of acid sulfate soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 25, p. 265–326, 1973.

BLOOM N.S.; PREUS E.; KATON J.; HILTNER M. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 479, p. 233-248, 2003.

CALMANO, W.; HONG, J.; FÖRSTNER, U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 28, n. 8/9, p. 223-235, 1993.

CLARK, M.W.; McConchie, D.; Lewis, D.W.; Saenger, P. Redox stratification and heavy metal partitioning in Avicennia dominated mangrove sediments: a geochemical model. **Chemical Geology**, Amsterdam, v.149, p. 147-171, 1998.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001a. 247 p. (Relatório Técnico CETESB).

COOPER, D.C.; MORSE, J.W. Selective extraction chemistry of toxic metal sulfides from sediments. **Aquatic Geochemistry**, Dordrecht, v. 5, p. 87-97, mar. 1999.

DAVIS A., N.S.; BLOOM, S.S. The Environmental Geochemistry and Bioaccessibility of Mercury in Soils and Sediments: A Review. **Risk Analysis**, New York, v. 17, n. 5, p. 557 – 569, 1997.

ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Soil Survey Division. Soil Conservation Service. Soil Survey Staff. **Soil Taxonomy**: a basic sistem of soil classification for making and interpreting soils surveys. 2. ed. Washington: USDA, 1999. 869 p.

EVANGELOU, V.P. **Pyrite oxidation and its control**. Boca Raton: CRC, 1995. 293 p.

FERREIRA, T.O. **Solos de mangue do rio Crumahú (Guarujá - SP): pedologia e contaminação por esgoto doméstico**. 2002. 113 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

FIGUEIREDO, B.R. Ambiente e saúde humana. In: FIGUEIREDO, B.R. **Minérios e ambiente**. Campinas: UNICAMP, 2000. p. 323-339.

FORTÍN, D.; LEPPARD, G.G.; TESSIER, A. Characteristic of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. **Geochimica Cosmochimica Acta**, London, v. 57, p.4391-4404, 1993.

HYPOLITO, R.; FERRER, L.M.; NASCIMENTO, S.C. Comportamento de espécies de mercúrio no sistema sedimento-água do mangue no município de Cubatão, São Paulo. **Águas Subterrâneas**, São Paulo, v.19, n. 1, p. 15-24, 2005.

HUERTA-DÍAZ, M.A.; MORSE, J.W. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary piryte. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 29, p. 119-114, 1990.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC, 2001.

LACERDA, L.D. **Trace metals biogeochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystems**. Okinawa: International Society for Mangrove Ecosystem, 1998. 65p.

LECHLER, P.J.; MILLER, J.R.; HSU, L.C.; DESILETS, M.O. Mercury mobility at the Carson river superfund site, west-central Nevada. USA: Interpretation of mercury speciation data in mill tailings, soils, and sediments. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v.58, p.259-267, 1997.

MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; PARAQUETTI, H.H.M.; PAIVA, E.C.; VILLAS ROAS, R.C. Geochemistry of mercury in sediments of a sub-tropical coastal lagoon, Sepetiba Bay,

Southeastern Brazil. **Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 61, p. 57-64, 1998.

MCBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of Soils**. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

MICARONI, R.C.C.M.; BUENO, M.I.M.S.; JARDIM, W.F. Compostos de Mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 487-495. jul./ago., 2000.

PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soil. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 24, p. 29-96, 1972.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha**. São Paulo: USP/IO, 1999. 56 p.

SHANON, R.D.; WHITE, J.R. The selectivity sequential extraction procedure for the determination for iron hydroxides and iron sulfites in lake sediments. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 14, p.193-208, 1991.

SHUMAM, L.M. Fractionation method for soil micronutrients. **Soil Science**, Baltimore, v.140, p.11-16, 1985.

SILVEIRA, M.L.A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em Latossolos tratados com bio sólido**. 2002. 181 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2002.

SPOSITO, G.; PAGE, A.L. Circulation of metals in the environment. In: DEKKER, M. **Metal ions. in biological systems**. Nova York: Sigel, 1985. v. 18, p. 287-332.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, n. 7, jun. 1979.

ZHANG, T.; SHAN, X.; FULIANG, L. Comparison of two sequential extraction procedures for speciation analyses of metals in soils and plant availability. **Communications in Soil Science and Plant Analyses**, New York, v. 29, p. 1023-1034, 1998.