UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**FIXAÇÃO E MOBILIDADE DE ESPÉCIES DE
MERCÚRIO NO SISTEMA SEDIMENTO/ÁGUA
DO MANGUE NO MUNICÍPIO DE CUBATÃO,
SÃO PAULO.**

Luciana Maria Ferrer

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

SÃO PAULO
2001

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**FIXAÇÃO E MOBILIDADE DE ESPÉCIES DE MERCÚRIO NO
SISTEMA SEDIMENTO/ÁGUA DO MANGUE NO MUNICÍPIO DE
CUBATÃO, SÃO PAULO**

LUCIANA MARIA FERRER

Orientador: Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente:	Prof. Dr. Raphael Hypolito
Examinadores:	Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo
	Prof. Dr. Uriel Duarte

SÃO PAULO
2001

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**FIXAÇÃO E MOBILIDADE DE ESPÉCIES DE
MERCÚRIO NO SISTEMA SEDIMENTO/ ÁGUA DO MANGUE NO
MUNICÍPIO DE CUBATÃO, SP.**

Luciana Maria Ferrer

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Carreira de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

São Paulo
2001

DEDALUS - Acervo - IGC

30900007058

Ferrer, Luciana Maria

Fixação e Mobilidade de Espécies de Mercúrio no Sistema Sedimento/ Água do Mangue no Município de Cubatão, São Paulo. / Luciana Maria Ferrer - São Paulo, 2001.

122p. il.

Dissertação (Mestrado): IGc/USP -
Orient.: Hypolito, Raphael

1. Sedimentos: Geoquímica. 2. Cubatão: Mangue.
3. Mercúrio: Adsorção. I. Fixação e Mobilidade de Espécies de Mercúrio no Sistema Sedimento/ Água do Mangue no Município de Cubatão, São Paulo.

À minha querida e saudosa “*Batiam*” Sada.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Raphael Hypolito pela orientação segura durante a elaboração deste trabalho.

Ao meu marido Márcio Roberto Magalhães de Andrade pelo apoio absoluto nos momentos difíceis de questionamento e nos árduos trabalhos de campo.

Aos amigos Maria Cristina de Jesus Novaes, Édson José de Barros (Jane), Janaína Ferreira Marques, Valquíria Campos, Luciana Maria Callegari, Gláucia Cuchierato, Márcia Mika Saito pelos debates, críticas e sugestões sempre valiosos.

Ao meu queridos pais, Sr. Aparecido e Sra. Rosa e ao meu irmão Gilber, pelo apoio nos momentos difíceis, por todo o carinho e compreensão.

Ao técnico da CETESB-Cubatão, Sr. Julião, pelo apoio logístico nos trabalhos no Rio Cubatão.

Ao Curso de Pós-Graduação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo por toda a infra-estrutura colocada à disposição.

Ao Centro de Aperfeiçoamento de Professores do Ensino Superior – CAPES- pelo auxílio financeiro.

Aos colegas do SENAI Mario Amato, pelo interesse por este trabalho, contribuição e estímulo à pesquisa.

A todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para que este trabalho pudesse ser realizado.

SUMÁRIO

Dedicatória	<i>iii</i>
Agradecimentos	<i>iv</i>
Lista de Figuras	<i>viii</i>
Lista de Tabelas	<i>xiii</i>
Resumo	<i>xvi</i>
Abstract	<i>xvii</i>

1	INTRODUÇÃO	1
	PROPRIEDADES DO MERCÚRIO	7
2	OBJETIVO	17
3	ÁREA DE ESTUDO	18
	LOCALIZAÇÃO	20
	CARACTERÍSTICAS CLIMÁTICAS	24
	VEGETAÇÃO	25
	ASPECTOS HIDROLÓGICOS	29
	GEOMORFOLOGIA	30
	GEOLOGIA	31
	USO E OCUPAÇÃO DO SOLO	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
	CARACTERIZAÇÕES DE CAMPO	42
	MÉTODOS LABORATORIAIS	44

	Análises Mineralógicas e Texturais	44
	Análises Químicas de Sólidos e Soluções	45
	Determinação de pH, Eh e Condutividade	46
	Δ pH	46
	Extrações Iônicas em Amostras de Sólidos	46
	Extração Branda (com água)	47
	Extração com HNO ₃ / H ₂ O ₂	47
	Ensaio de Adsorção em Caulinita e	
	Produto Análogo à Gibbsita	47
	Amostras Utilizadas nos Ensaio de Sorção	49
	Caulinita [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]	49
	Gibbsita (α -Al(OH) ₃)	52
5	CARACTERIZAÇÃO	55
	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	56
	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	59
	PETROGRAFIA	70
	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	75
	pH	78
	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS MEDIDOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA	79
	ANÁLISES QUÍMICAS DAS ÁGUAS	82
	ANÁLISES QUÍMICAS DE SEDIMENTOS E LODOS	87
	CORRELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO COM FERRO, ALUMÍNIO E MANGANÊS NOS SEDIMENTOS E LODOS	91
6	ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO	97
	ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM HgCl ₂ E NaCl	99
	ADSORÇÃO EM PRODUTO ANÁLOGO À GIBBSITA E CAULINITA PURA	

	COM SOLUÇÃO DE $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ E $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$	102
	ADSORÇÃO DE Hg^{2+} NOS SEDIMENTOS E LODOS DA REGIÃO DE ESTUDO	105
7	CONCLUSÕES	108
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Interconversão biológico/ ambiental do mercúrio	9
Figura 1.2	Esquema de metilação do mercúrio	10
Figura 3.1	Geologia, localização e pontos de amostragem de águas, lodos e sedimentos.	21
Figura 3.2	Distribuição em porcentagem dos manguezais existentes nos municípios incluídos na Sub-Unidade da Baixada Santista	23
Figura 3.3	Climadiagrama comparando dados pluviométricos e de temperatura correspondente às três Sub-Unidades do litoral paulista definidas como Ubatuba, Baixada Santista (Santos) e Iguape no decorrer de 12 meses.	25
Figura 3.4	Raízes aéreas secas de espécies vegetais obrigatórias do mangue e pteridófito resistente "Samambaia do Mato", em área degradada.	28
Figura 3.5	Vegetação da restinga avançando sobre o manguezal crescendo sobre um dique de traçado linear.	28
Figura 3.6	Subdivisão dos tempos geológicos passados, presentes e futuros enfatizando o Quaternário. Início dos estudos do Quaternário à cerca de 200 anos antes do presente (AP).	32
Figura 3.7	Seção geológica esquemática - Ponte do Casqueiro	33
Figura 3.8	Cor cinza azulada dos sedimentos de mangue de Cubatão com grande quantidade de material orgânico (conchas e restos vegetais).	35
Figura 3.9	Uso e ocupação do solo (1994)	37
Figura 3.10	Comunidade rural extrativista que ocupa parte da área de estudo. Detalhes das moradias e cultivos de mandioca (à direita) às margens do Rio Cubatão.	38
Figura 3.11	Canteiros em processo de destruição pela invasão das águas do estuário.	38

Figura 3.12	Regeneração da área de manguezal. Árvores de restinga e vegetação de regeneração (Samambaia do Mato) próximas a duas jovens espécies de mangue ao centro da foto.	39
Figura 3.13	Processo eletrolítico para a produção de cloro e soda através de células de mercúrio	41
Figura 4.1	Diagrama de formação de argilominerais por alteração supérgena	50
Figura 4.2	Esquema da estrutura cristalina da caulinita com folha tetraédrica entrelaçada por um lado por capa octaédrica.	51
Figura 4.3	Morfologia pseudo-hexagonal placóide da caulinita proveniente do Rio Capim, AM, vista ao microscópio eletrônico de varredura.	52
Figura 4.4	Estrutura atômica da gibbsita	53
Figura 4.5	Seção da face (001) da gibbsita, indicando o balanço de cargas do grupo OH ⁻	54
Figura 5.1	Difratograma de amostra da área de estudo indicando presença de quartzo bem cristalizado e caulinita	57
Figura 5.2	Difratograma de amostra de sedimento da área de estudo com picos característicos de caulinita, illita e gibbsita	58
Figura 5.3	Difratograma de amostra de lodo das margens do Rio Cubatão mostrando picos de vermiculita, caulinita, illita e gibbsita.	58
Figura 5.4	Fotomicrografia da amostra de lodo (L9) ilustrando caulinita em seção basal e respectiva microanálise com picos de elementos representando a caulinita- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Notar a presença de KCl e FeS_2	60
Figura 5.5	Fotomicrografia da amostra de lodo (L9) ilustrando pirita de hábito cúbico intercrescida sobre aluminossilicato e respectiva microanálise mostrando picos característicos de pirita	61

Figura 5.6	Fotomicrografia da amostra de lodo (L10) de um grão de feldspato e respectiva microanálise ilustrando pico característico de aluminossilicato de potássio $KAl_2Si_2O_5$	62
Figura 5.7	Fotomicrografia de um composto orgânico associado a sal de sódio na amostra de lodo (L11) e respectiva microanálise ilustrando compostos de carbono associados a silício e sódio	63
Figura 5.8	Fotomicrografia de amostra de lodo (L12) contendo uma sillimanita com partição e micas lamelares ao seu redor e respectiva microanálise com picos de elementos correspondentes à sillimanita.	64
Figura 5.9	Fotomicrografia de amostra de sedimento (S1) contendo uma cianita. Notar a clivagem, boa em três direções. Respectiva microanálise com pico de elementos característicos para cianita.	65
Figura 5.10	Fotomicrografia de amostra de sedimento (S1) contendo um aglomerado de sulfetos de ferro com forma esférica. Provavelmente pirita junto à marcassita. Microanálise respectiva com picos de elementos inerentes a FeS_2	66
Figura 5.11	Fotomicrografia de amostra de sedimento (S6) contendo um grão de quartzo de aspecto anguloso. Respectiva microanálise ilustrando a predominância de silício do grão analisado. A presença de alumínio refere-se a argilominerais associados ao grão	67
Figura 5.12	Fotomicrografia de amostra de sedimento (S7) contendo estrutura orgânica de formato arredondado associada a zinco. Respectiva microanálise ilustrando a presença de aluminossilicato de sódio e zinco junto à estrutura orgânica.	68
Figura 5.13	Fotomicrografia de amostra de sedimento (S7) contendo variados grãos lamelares de illitas e respectiva microanálise de um dos grãos ilustrando a presença de aluminossilicatos de potássio e ferro predominantemente.	69

Figura 5.14	Detalhe da sillimanita ao centro, junto a grãos de quartzo subangulosos de birrefringência amarela e minerais micáceos lamelares cinza.	71
Figura 5.15	Turmalina ao centro, junto a grãos de quartzo subangulosos (birrefringência amarela) e minerais micáceos lamelares de birrefringência cinza.	71
Figura 5.16	Grãos de minerais micáceos. Detalhe do hiperstênio à esquerda e zircão de alta birrefringência à direita.	72
Figura 5.17	Grãos de minerais micáceos e quartzo predominantemente. Detalhe do epidoto ao centro.	72
Figura 5.18	Grãos de minerais micáceos e quartzo predominantemente. Detalhe da turmalina ao centro.	73
Figura 5.19	Grãos de minerais micáceos e quartzo predominantemente. Detalhe do epidoto (azul) ao centro. Também ocorre rutilo (amarelo)	73
Figura 5.20	Grãos de minerais micáceos e quartzo predominantemente. Detalhe da sillimanita ao centro. Também ocorre hiperstênio (verde) e epidoto.	74
Figura 5.21	Grãos de minerais micáceos e quartzo predominantemente. Minerais pesados: hornblenda, rutilo e epidoto.	74
Figura 5.22	Projeção de dados no Diagrama Textural de Shepard	76
Figura 5.23	Diagrama pH-Eh do sistema Hg-O-H-S-Cl. A atividade para as espécies dissolvidas: $Hg=10^{-8}$, $Cl=10^{-3,5}$, $S=10^{-3}$. O campo hachurado indica a área de estabilidade do mercúrio nas condições deste trabalho.	80
Figura 5.24	Projeção das concentrações de ânions ($meq.L^{-1}$) das amostras de água em Diagrama de Piper	86
Figura 5.25	Diagrama triangular (Fe-Al-Hg) para as amostras de sedimento (S) e lodo (L) da área de estudo.	92

Figura 5.26	Histograma do teor de matéria orgânica total para as amostras de sedimento e lodo da área de estudo	94
Figura 5.27	Concentração de mercúrio em função do teor de matéria orgânica para amostras de lodos (L) e sedimentos (S)	95
Figura 6.1	Gráfico indicando a adsorção de mercúrio em caulinita em três diferentes valores de força iônica: 0,01; 0,1 e 1mo	101
Figura 6.2	Correlação entre % de mercúrio adsorvido em sedimento e lodo em três tipos diferentes de ambiente e submetidos à ensaios de adsorção com $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,1mg.L ⁻¹ .	107
Figura 6.3	Mercúrio adsorvido (%) em amostras de sedimento e lodo submetidas à ensaios de adsorção com $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,01mg.L ⁻¹ .	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Consumos específicos de materiais utilizados na produção de soda cáustica nos anos de 1998 e 1999 pelo processo de células eletrolíticas de mercúrio.	4
Tabela 1.2	Distribuição das perdas de mercúrio na produção de cloro-soda para uma amostragem de três indústrias distintas (A, B, C).	5
Tabela 1.3	Características físico-químicas do mercúrio.	7
Tabela 1.4	Limites máximos permitidos para mercúrio em águas naturais segundo padrões de qualidade ambiental para águas.	16
Tabela 3.1	Área total de mangue em Km ² e relação área de mangue/área do município (%) para os diversos municípios incluídos na Sub-Unidade da Baixada Santista.	22
Tabela 3.2	Espécies vegetais obrigatórias e invasoras de ambientes típicos de mangue.	26
Tabela 3.3	Características estruturais das espécies vegetais do mangue de Cubatão comparada às médias dos valores da região da Baixada Santista.	27
Tabela 4.1	Métodos analíticos empregados na determinação dos constituintes químicos das soluções e sólidos, equipamentos e laboratórios utilizados nas análises das amostras.	45
Tabela 5.1	Quantidade de areia, silte e argila das amostras de sedimento (S) e lodo (L), em porcentagem, de acordo com a profundidade de coleta.	75
Tabela 5.2	Frações superiores a 2mm das amostras de sedimentos retidos no resíduo de peneiramento.	77
Tabela 5.3	Frações superiores a 2mm das amostras de lodos retidos no resíduo de peneiramento.	77

Tabela 5.4	Valores de pH para as amostras de sedimentos (S) e lodos (L).	78
Tabela 5.5	Parâmetros medidos nos pontos de coleta de amostras de água (A) na região de estudo.	79
Tabela 5.6	Sólidos Totais Dissolvidos – TDS das amostras de água (A) coletadas na região de estudo do manguezal.	81
Tabela 5.7	Resultados analíticos para cátions (mg.L^{-1}) das amostras de água coletadas na região de estudo.	82
Tabela 5.8	Resultados analíticos para ânions (mg.L^{-1}) das amostras de água.	83
Tabela 5.9	Valores de força iônica calculados para água (A).	85
Tabela 5.10	Resultados analíticos para íons metálicos (mg.L^{-1}) das amostras compostas de sedimento coletadas no campo e extraídas com água.	88
Tabela 5.11	Resultados analíticos (mg.L^{-1}) de extrações com água das amostras de lodo.	89
Tabela 5.12	Resultados analíticos e matéria orgânica (%) para íons metálicos (mg.L^{-1}) das amostras de sedimento submetidas à extração com HNO_3 .	90
Tabela 5.13	Resultados das análises químicas dos principais cátions (mg.L^{-1}) e matéria orgânica (%) das amostras de lodo submetidas à extração enérgica.	90
Tabela 5.14	Porcentagem de alumínio, ferro e mercúrio das amostras de sedimento (S) e lodo(L) para projeção em diagrama triangular da figura 5.25.	91
Tabela 5.15	Porcentagem de matéria orgânica nas amostras de sedimento e lodo.	93
Tabela 6.1	Resultados analíticos dos ensaios de adsorção de HgCl_2 em caulinita com variação da força iônica.	100
Tabela 6.2	Resultados da adsorção de Hg^{2+} em produto análogo à gibbsita com variação da força iônica	102

Tabela 6.3	Adsorção de solução de Hg^{2+} 0,5 mg.L ⁻¹ em produto análogo à gibbsita em seis diferentes forças iônicas.	103
Tabela 6.4	Adsorção de solução de mercúrio em caulinita e em produto análogo à gibbsita com adição de NaNO_3 em diferentes valores de força iônica (I)	104
Tabela 6.5	Adsorção em amostras de sedimentos e lodos usando $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ em concentrações 0,01 e 0,1 mg.L ⁻¹	106

RESUMO

FERRER, L. M. (2001). *Fixação e mobilidade de espécies de mercúrio no sistema sedimento/ água do mangue no município de Cubatão, S.P.* São Paulo, 122p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

A área de estudo, encontra-se degradada especialmente devido o lançamento contínuo de efluentes na Baía de Santos, Rio Cubatão etc. com fontes difusas de emissão de mercúrio, além da ocupação urbana e industrial, muito próximas.

Uma vez detectada a presença de mercúrio no estuário, realizaram-se levantamentos sobre as características geológicas e parâmetros físico-químicos locais, objetivando o estudo do comportamento do mercúrio nesse ambiente.

A assembléia mineralógica é composta essencialmente por quartzo, minerais micáceos e fragmentos siltico-argilosos associados ao Complexo Costeiro.

Presença de pirita, matéria orgânica e valores de potencial de óxido-redução, indicam estabilidade do mercúrio sob a forma de $Hg_{(aq)}$ e de HgS .

As cargas superficiais negativas das partículas coloidais associadas aos argilominerais facilitam a adsorção de mercúrio iônico e/ou complexado.

O mercúrio acha-se associado à matéria orgânica nos sedimentos e nos lodos exerce pouca influência em seu comportamento.

Os óxidos-hidróxidos pouco contribuem para a fixação do mercúrio nos sedimentos, mas são decisivos nos lodos.

A força iônica influi na mobilidade do mercúrio apenas nos locais sujeitos à variação da maré. Verificou-se experimentalmente que a presença de sais atua na adsorção de mercúrio nos principais minerais da área (caulinita e gibbsita).

ABSTRACT

The study area, is especially degraded due to the continuous release of effluent in the Santos Bay, Cubatão River etc. coming from diffuse sources of mercury emission, besides the urban and industrial, very close occupation.

Once presence of the mercury was detected in the estuary, were made studies of the geological characteristics and local physical-chemical parameters, in order to determine the behavior of the mercury in this environment.

The mineralogical assembly is composed essentially by quartz, micaceous mineral and siltic-loamy fragments associated to the Complexo Costeiro.

Pyrite presence, organic matter and value of oxide-reduction potential, indicated mercury stability under the form of Hg(aq) and of HgS .

The negatives superficial loads of the colloidal particles associated to the clay minerals facilitate the adsorption of mercury ionic and/or complex.

The mercury is associate to the organic matter in the sediments and in the muds it has little influence in your behavior.

The oxide-hydroxides a little contribute to the mercury fixation in the sediments, but they are decisive in the muds.

The ionic strength just influences on the mobility of the mercury in the places subject to the variation of the tide. It was verified experimentally that salt presence acts in the mercury adsorption in the principal minerals of the area (caulinite and gibbsite).

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos dez anos a produção mundial de mercúrio metálico foi de aproximadamente 7000 t/ano. A extinta URSS e a China representam aproximadamente 50% dessa produção. No Brasil, a produção de mercúrio é realizada somente através de fontes secundárias a partir de resíduos industriais e sucatas (FERREIRA & APPEL apud MASTER, 1989).

O uso do mercúrio data desde épocas pré-históricas, empregado como corante em tintas, pinturas em artefatos cerâmicos e em pinturas faciais (CETESB, 1984). Sua propriedade algicida, é conhecida já a cerca de 400 a.C e, apesar dessa importante propriedade, é tóxico para a maioria dos organismos – alguns $\mu\text{g.L}^{-1}$ são suficientes, por exemplo, para inibir crescimento em plantas.

No século passado, os chapeleiros tratavam peles de castor com substâncias que continham mercúrio, o que causava perturbações mentais, com sintomas clássicos de envenenamento por este metal (TAYLOR apud EYSINK, 1988).

Após os acidentes em Minamata e Niigata no Japão, nos anos 50 e 60 a contaminação por mercúrio e seus efeitos passaram a ser objeto de preocupações por parte de autoridades governamentais e especialmente científicas (WOOD, 1971). As pessoas que consumiram pescados da Baía de Minamata, onde foram lançados efluentes industriais contendo elevadas concentrações de mercúrio, passaram a padecer de encefalopatia aguda, além de outros sintomas que tipificavam algum tipo de envenenamento: tremores, surdez neurológica, ataxia, restrição no campo visual, diminuição da sensibilidade. Somente em 1959 é que TAKEUCHI comprovou que o envenenamento era devido ao metilmercúrio, sendo que em 1964 nova epidemia ocorreu em Niigata, causando seis mortes.

PIIKIVI & HANNINEN (1989) estudaram os sintomas subjetivos e a performance psicológica em 60 trabalhadores que se mantiveram expostos ao vapor de mercúrio por 13,7 anos em média. Essas pessoas apresentaram níveis de até 10 $\mu\text{g/L}$ de Hg no sangue e de 17 $\mu\text{g/L}$ na urina com significativo aumento determinado nas medidas do distúrbios de memória, fadiga, confusão mental e distúrbios do sono.

O mercúrio é, de modo geral, introduzido no meio ambiente através de atividades antrópicas de diversas naturezas e, desta forma, a potencial interferência no ecossistema ocorre quando é incorporado na cadeia trófica que, de acordo com suas características, fica acumulado e age negativamente nos organismos.

No meio natural, a forma mais abundante de mercúrio é representada pelo cinábrio (HgS), de onde é extraído e destinado aos diversos usos.

A comercialização é realizada mundialmente através de frascos (bombonas ou botijões), que contém, 76 lb ou 34,5 kg de mercúrio metálico.

O levantamento das importações brasileiras de mercúrio metálico apresenta um total de 1413 frascos (aproximadamente 50t) entre os anos de 1972 - 1980 e 1708 frascos (59t) entre 1981 - 1989. Já para os compostos de mercúrio os valores são de 109 e 99 frascos para cada intervalo em anos respectivamente (CACEX E CIEF-MF apud FERREIRA & APPEL, 1991).

A importação de mercúrio metálico por empresas comerciais para revenda, além de outras empresas não específicas do setor industrial, apresentou, na última década, um crescimento expressivo. Em 1989 essas empresas participaram com 266 t de mercúrio metálico, correspondentes a 78% do total importado no mesmo ano.

Através do consumo para as diversas atividades, estima-se que, do total de mercúrio metálico importado (337t), foram perdidos e não recuperados 62%, correspondendo a aproximadamente 210t em 1989.

As principais perdas concentram-se nas atividades garimpeiras, com uma contribuição de 80%, equivalente a 168t. Em segundo lugar surgem as indústrias de cloro-soda, com 17t e 8% de perdas totais. As outras atividades industriais participam no balanço global de perdas com valores menores ou iguais a 5% (FERREIRA & APPEL op.cit.).

No Brasil o uso indiscriminado de mercúrio em garimpos de ouro tem causado grande preocupação. Os garimpeiros, além de poluir os rios e o ar atmosférico, acabam por se contaminar devido ao manuseio inadequado durante a queima do amálgama. A inalação de vapor de mercúrio é considerada perigosa à saúde humana uma vez que na corrente sangüínea se oxida e inibe o funcionamento do sistema nervoso central.

Os agrotóxicos contendo mercúrio, bem como amálgamas usados por dentistas, além de outras fontes de difícil detecção (pequenas indústrias), acabam por lançar o mercúrio diretamente na rede de esgoto, permitindo que entre no sistema aquático e, conseqüentemente, comprometa este meio seriamente (Hypolito et al., 1998).

Certas indústrias utilizam o mercúrio como eletrodos na produção de cloro e soda. No Brasil, entre 1976 e 1978, muitas delas operavam com células eletrolíticas e eram as maiores consumidoras de mercúrio, respondendo por cerca de 58% do total deste metal. As perdas ocorriam principalmente nas unidades eletrolíticas, por vaporização, e nas lamas de purificação da salmoura, além de se agregarem aos produtos finais (CETESB, 1981).

FERREIRA & APPEL (op.cit.) consideram a indústria de cloro-soda como uma das principais fontes de perda de mercúrio. No processo produtivo com células eletrolíticas com mercúrio as perdas se distribuíam essencialmente no sistema de salmoura (60%), no ar da sala das células (25%), no hidrogênio (4%), na lixívia (1%) e outras formas diversas (10%).

Representantes do setor produtivo revelaram que houve queda expressiva do consumo unitário de mercúrio a partir de 1985, sendo lícito a adoção do valor de 73g por tonelada de cloro produzido, representando uma diminuição de cinco vezes o valor medido em 1976 (FERREIRA & APPEL op.cit.).

A diminuição do uso de mercúrio na produção de cloro e soda é devida provavelmente à utilização de novos processos de produção representados pela tecnologia de células de membrana e de células de diafragma de amianto.

Dados recentes indicam que o consumo de mercúrio na produção de soda cáustica atingiu 3,78t em 1998 e 3,77t em 1999 (ABICLOR, 1999). Na Tabela 1.1, a seguir, são mostrados os consumos específicos de materiais para a produção de cloro- soda:

TABELA 1.1: CONSUMOS ESPECÍFICOS DE MATERIAIS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE SODA CÁUSTICA NOS ANOS DE 1998 E 1999 PELO PROCESSO DE CÉLULAS ELETROLÍTICAS DE MERCÚRIO

Consumos Específicos			Variação	Variação
			(%)	(%)
Para a Produção de Soda Cáustica	1998	1999	1998/97	1999/98
Sal Marinho (t/t)	1,69	1,64	6,3	(3,0)
Salgema (t/t)	1,67	1,42	2,5	(15,0)
Energia Elétrica (MWh/t)	3,24	3,05	0,6	(5,9)
Mercúrio	3,78	3,77	3,3	(0,3)
Diafragma	3,10	2,85	(0,6)	(8,1)
Membrana	2,66	2,59	(0,4)	(2,6)

Fonte: ABICLOR (1999).

A tecnologia de células de mercúrio é a mais antiga em todo o mundo, sendo, no Brasil, 23,7% da produção nacional ainda é realizada por este processo (ABICLOR op.cit.).

As contaminações pelo lançamento de efluentes líquidos contendo resíduos mercuriais, diretamente nas drenagens (rios, córregos e mares) são notificadas desde a década de 70.

Como a área de estudo encontra-se associada a uma indústria de cloro-soda e com o objetivo de se avaliar a extensão do desperdício, são indicadas na Tabela 1.2, as distribuições das perdas de mercúrio na produção de cloro-soda para três indústrias que utilizam o processo de células a mercúrio, amostradas por BEZERRA (1990).

TABELA 1.2: DISTRIBUIÇÃO DAS PERDAS DE MERCÚRIO NA PRODUÇÃO DE CLORO-SODA PARA UMA AMOSTRAGEM DE TRÊS INDÚSTRIAS DISTINTAS (A, B E C).

Tipos das Perdas	Localização das Perdas (%)			Valores Médios
	A	B	C	
Emissões	71,3	19,4	43,2	45
Atmosféricas				
Resíduos Sólidos e Lamas	15,4	65,3	41,6	41
Produtos Finais	0,3	2,4	6,0	3
Efluentes Líquidos	0,01	1,3	0,0	<1
Perdas Diversas	13,0	11,6	9,1	11
Fator de Consumo (gHg/tCl ₂)	78	135	55	127

Fonte: Bezerra (1990).

No meio natural, as diferentes espécies de mercúrio são estáveis em função do ambiente em que se encontra. As condições de pH, o potencial de oxi-redução, a concentração de ânions e a quantidade de matéria orgânica, de maneira geral, ditam a natureza das espécies e sua distribuição nos ambientes aquáticos.

Em águas bem aeradas predominam as espécies bivalentes de mercúrio e em condições redutoras o mercúrio elementar aquoso (Hg_(aq)). Em ambientes aquáticos o mercúrio bivalente pode formar ligações covalentes com ligantes inorgânicos. Na água do mar o mercúrio ligado a cloreto é a espécie iônica de maior solubilidade, enquanto que nas águas doces o hidróxido (Hg(OH)_{2 (aq.)}) é o mais abundante (STUMM & MORGAN, 1981).

FÖRSTER & MULLER (apud SILVA, 1996) afirmam que a determinação dos teores de mercúrio na água e no material particulado em suspensão representam uma situação momentânea que se altera rapidamente, em função de suas concentrações. Ressaltam também que os sedimentos, principalmente aqueles nas frações granulométricas mais finas, podem se constituir em um substrato adequado de contaminação de ambientes aquáticos por metais pesados.

Segundo LORING (1975) a concentração de mercúrio total é mais abundante em argilominerais e em material orgânico do que em partículas de maiores

dimensões; em seus ensaios mais de 70% manteve-se adsorvido pela matéria orgânica.

O mercúrio presente nos ambientes aquáticos e inclusive nos sedimentos, participa de grande variedade de reações químicas, no entanto, tudo leva a crer que duas reações podem ser consideradas mais importantes: a mudança de valência dos íons de mercúrio e formação de sulfetos insolúveis pela reação com sulfetos de hidrogênio bioproduzidos. De todos os sulfetos, o sulfeto de mercúrio é o que tem a mais baixa solubilidade (CLARKSON apud REEDER, 1979).

Um aspecto importante da presença de mercúrio no meio aquático é devida à possibilidade de transformação do metal em compostos metilados, muito mais tóxicos. O metilmercúrio é formado pelo íon mercúrico por reação a nível enzimático e/ou por reações sob condições aeróbias e anaeróbias (HUGUNIN & BRADLEY apud REEDER, 1979).

A riqueza de matéria orgânica, associada à presença de altos teores de argilominerais, assim como condições de alta salinidade, como é o caso dos manguezais, levam a um comportamento bastante complexo das espécies de mercúrio.

Esta afirmação vem corroborar com o interesse no estudo na região de mangue em Cubatão, notadamente reiterando o fato de que emissões antropogênicas de resíduos mercuriais foram detectadas no local em tempos pretéritos.

O reduzido número de estudos específicos para a detecção da retenção do mercúrio em regiões tipicamente de mangue, próximas à indústrias e comprovadamente usuárias deste, relevam o interesse pela área. Por outro lado, a carência de produção científica de caráter nacional, sobre o mercúrio sendo utilizado na referida situação, bem como a inexistência de qualquer atitude mitigadora específica frente à potencial contaminação, reiteram a necessidade deste trabalho.

O ambiente escolhido para estudo diz respeito ao mangue localizado nas circunvizinhanças do Complexo Industrial de Cubatão, situado em locais onde ocorrem condições naturais que facilitam acúmulo de metais através de emissões de mercúrio por indústrias produtoras de cloro soda junto à foz do Rio Cubatão.

Também deve-se levar em conta o número relativamente elevado de famílias que se instalam próximas à esta porção do manguezal, uma vez que a área encontra-se na região limítrofe entre a cidade de Cubatão e o Pólo Industrial ali instalado.

PROPRIEDADES DO MERCÚRIO

O mercúrio é um metal pesado, expressão que se aplica aos elementos com peso específico maior que 5 g/cm^3 (HYPOLITO, 1998). Cabe ressaltar que este termo também é utilizado para designar metais poluidores de solo, ar, água e alimentos, como o Pb, Zn, Cu, Cr, Cd, Al, Fe, Mn, Co, Mo, V, Ag e Ni (ALLOWAY, 1995). A Tabela 1.3 abaixo ilustra algumas de suas características físico- químicas:

TABELA 1.3 : CARACTERÍSTICAS FÍSICO- QUÍMICAS DO MERCÚRIO

Características Físico Químicas do Mercúrio:	
Número atômico	80
Peso atômico	200,59
Ponto de ebulição	356,6 °C
Ponto de fusão	38,9 °C
Densidade específica	13,55 g/cm^3
Pressão de vapor à 20°C	$1,22 \times 10^{-3} \text{ mm}$
Solubilidade em água à 25°C	$6 \times 10^{-6} \text{ g/100mL}$

No meio natural, na forma metálica ele possui mobilidade reduzida e mesmo pouco móvel, fica disponibilizado para diferentes reações químicas, biológicas e fotoquímicas, o que provoca alterações no seu estado (KAISER & TÖLG, 1980a). Estas alterações fazem com que se torne bastante instável e possibilita a entrada em organismos da cadeia trófica através de diferentes maneiras causando, conseqüentemente, sintomas negativos e também diferenciados nos seres humanos.

A dificuldade em associar a contaminação por mercúrio a sintomas tão pouco relacionáveis levou a um atraso em se estudar suas reações nos organismos, principalmente nos seres humanos; e só na década de 60 é que se pôde comprovar seu elevado grau de toxicidade mesmo em diferentes combinações químicas.

A intoxicação mercurial nos seres humanos apresenta sintomas diferenciados quando ocorre por contato com mercúrio inorgânico ou por metilmercúrio (OMS apud EYSINK et al., 1988). Desta forma, suas características notadamente nocivas à saúde quando relacionadas à seu manuseio e formas de contato, bem como os diferentes sintomas identificados de acordo com o tipo de espécie mercurial, levaram os pesquisadores a estudá-lo em dois grupos principais: orgânicos e inorgânicos. Dentre os primeiros destacam-se os compostos alfenílicos, fenílicos e os metoxietilmercuriais. No segundo grupo enquadram-se o mercúrio em seu estado elementar Hg^0 e em seus diferentes estados de oxidação como Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , como complexos etc.

Qualquer composto mercurial, seja ele orgânico ou inorgânico, pode ser gerado do mercúrio elementar - o esquema geral de interconversão biológica/ambiental das formas de mercúrio está representado pelo o ciclo esquematizado na Figura 1.1, (ADRIANO, 1986).

FIGURA 1.1: INTERCONVERSÃO BIOLÓGICO/AMBIENTAL DO MERCÚRIO

Fonte: Traduzido de Carty & Malone apud Adriano (1986).

No estado elementar o mercúrio é insolúvel na temperatura ambiente, entretanto, na presença de outras espécies químicas, sua capacidade de solubilização pode ser alterada consideravelmente. Em condições de baixa concentração de oxigênio, por exemplo, sua solubilidade é de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, no entanto, com o incremento de oxigênio no meio, se oxida a Hg^{2+} em concentrações que chegam a atingir $40 \mu\text{g L}^{-1}$.

Condições biológicas e físico-químicas encontradas nos sedimentos podem promover tanto a mineralização e acumulação do Hg quanto sua remobilização, dispondo-o para reações organificantes (metilação), contaminando a cadeia alimentar (WOOD et al., 1968).

ALBERT (1985) concluiu, variando parâmetros como Eh e pH, que a redução do Hg^{2+} é facilitada por bactérias do gênero *Pseudomonas* em ambiente redutor.

A fixação de Hg^0 é relativamente alta, porém sob condições aeróbias a ação de bactérias específicas faz com que passe para a forma iônica e tenha substancial incremento na sua capacidade de mobilização.

A metilação pode ocorrer como produto de atividade de bactérias aeróbicas ou mesmo por vias anaeróbicas. Na primeira o mercúrio inorgânico é metilado por compostos de metilcobalamina, produto de bactérias metanogênicas, em ambiente moderadamente redutor. Quando em ambientes com baixa quantidade de oxigênio, pode ocorrer a formação de dimetilmercúrio, volátil e insolúvel em água (EYSINK et al., 1988). O metilmercúrio, fica concentrado na cadeia alimentar e pode atingir o ser humano e apresenta elevado fator de bioacumulação.

WOOD (apud ADRIANO, 1986) propôs uma representação esquemática, onde o mercúrio entra em diferentes formas no ambiente aquático e é transformado em compostos iônicos os quais serão posteriormente metilados, resultando na formação dos tóxicos e voláteis monometilmercúrio e dimetilmercúrio. A Figura 1.2 ilustra a dissociação e metilação do mercúrio em sedimentos e seu potencial de bioacumulação.

FIGURA 1.2: ESQUEMA DE METILAÇÃO DO MERCÚRIO.

Fonte: Wood apud Adriano (1986).

A forma como o mercúrio vai se apresentar ou as transformações que poderá sofrer na busca da estabilidade, dependerá essencialmente das condições de pH, do potencial de oxi-redução, concentração de ânions, tipo de sais presentes, natureza desses sais, solubilidade, tipos de solo/sedimento aos quais acha-se associado e da matéria orgânica disponível para formar complexos estáveis .

Estudos do comportamento migratório do Hg investigado em laboratório através de colunas de teste e traçadores radioativos, mostram que sua velocidade de mobilização é acentuada quando há alta concentração de compostos como o ácido etilenodiaminotetracético- EDTA (EICHHOLZ et al., 1988).

Uma das emissões do mercúrio para a atmosfera, resultado de atividades antropogênicas, é responsável por valores que oscilam de 20 a 60% de sua emissão total (NRIAGU, 1990; WILKEN & HINTELMANN, 1990).

Em áreas de mineração, principalmente de minérios sulfetados, há um incremento no volume total emitido. Em áreas urbanas são os veículos os principais responsáveis, através dos vapores resultantes da queima de combustível.

Há estimativas de que a emissão antropogênica deste composto na atmosfera vem regredindo desde o final da década de 80, passando de patamares de 10 000-30 000t/ ano para 1000-6000 t/ano (Silva, 1996). São ainda necessários grandes esforços no sentido de restringir o seu uso.

Como pode ser observado, muitos são os parâmetros que influenciam no mecanismo e, conseqüentemente, no comportamento do mercúrio e seus compostos. O transporte e a sua distribuição pode ocorrer de forma global ou local. O ciclo global é representado pela circulação atmosférica de vapores de mercúrio advindos de fontes naturais e a distribuição local depende essencialmente da metilação do mercúrio orgânico OMS (apud EYSINK et al., 1988).

A temperatura influencia diretamente na saturação do gás do mercúrio na atmosfera. KNIGHT (apud CETESB, 1984) afirmou que a 24°C uma atmosfera saturada de gases de mercúrio pode conter aproximadamente 18 ng.m⁻³, e a 40°C o valor pode subir para 40 ng.m⁻³.

O Hg encontra-se na atmosfera geralmente como metal na forma gasosa, como compostos orgânicos (por exemplo metilmercúrio e dimetilmercúrio) e na forma iônica associado a particulados - haletos e cloreto principalmente (KOTHNY 1973; KAISER & TÖLG, 1980).

A volatilidade de espécies de mercúrio são consideravelmente diferentes, sendo que forma o elementar e o dimetilmercúrio são as espécies que se volatilizam mais rapidamente (SCHLUTER, 2000). A lista abaixo indica a seqüência de volatilidade:

As duas primeiras formas são classificadas propriamente como voláteis, visto que sua dissolução em água é devida essencialmente às forças de “London”. As outras espécies podem ser classificadas como não voláteis, uma vez que sua distribuição no sistema água/ ar é cerca de 500 vezes menor comparadas às duas primeiras formas IVERFELD (apud SCHLUTER, 2000).

O background no ar atmosférico é $0,5 \text{ ng.m}^{-3}$, podendo chegar, próximo a pólos industriais, a 10.000 ng.m^{-3} (DJOLIDO et al., 1993).

O valor máximo permitido de mercúrio no ar, segundo a ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE (OMS), é de $15 \mu\text{g.m}^{-3}$.

O tempo de residência dos compostos de mercúrio no ar é relatado por KOTHNY (1993) como sendo de 3 meses, no entanto, há evidências que este tempo não chega a ultrapassar apenas alguns dias (LINQIVIST et al, 1994).

O mercúrio tem a capacidade de ser transportado a longas distâncias pela atmosfera, fato comprovado pela medição de concentrações incompatíveis quando comparados aos teores das fontes mais próximas, em locais isolados como o Ártico (SCHROEDER & SCHNEEBERGER, 1996).

Estudos na região de Poconé, como exemplo, correlacionando seu transporte pelas correntes de ar segundo a direção dos ventos dominantes demonstraram que o Hg no estado gasoso foi transposto a um raio de até 400 metros a partir do ponto de queima de amálgamas (CETEM, 1989). Este fato evidencia a facilidade com que este elemento pode ser transportado através da atmosfera.

Uma vez no meio aéreo, com a precipitação meteórica, o mercúrio retorna ao sistema aquático e se o meio for ácido ocorre a formação de monometilmercúrio; desta forma, penetra facilmente nas membranas celulares e entra na cadeia trófica.

O nível natural de ocorrência do mercúrio em solos é difícil de ser estimado devido a possível dispersão das fontes de contaminação pelo vento.

KABATA PENDIAS et.al. (1984) realizaram medições em vários tipos de solos de diferentes países e verificaram que o teor médio natural de mercúrio no solo não ultrapassa os $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$. Nos solos podzólicos e arenosos do Canadá, por exemplo, os valores registrados variaram de $0,01$ a $0,70 \text{ mg.L}^{-1}$ resultando em valor médio de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. Já os cambissolos, luvisolos e outros solos francos deste mesmo país apresentaram teores que variaram de $0,02$ a $0,78 \text{ mg.L}^{-1}$, resultando em uma média de $0,13 \text{ mg.L}^{-1}$.

Foram observados os padrões de referência limite para o elemento mercúrio no solo e água subterrânea. A legislação proposta pelo governo dos Estados Unidos estabelece, através dos níveis de qualidade do meio ambiente, que os limites de ação para mercúrio são de 20 mg.L^{-1} em solos, sendo que em águas subterrâneas o mercúrio deve estar ausente (AIR & WASTE MANAGEMENT ASSOCIATION, 1993).

O valor de referência de qualidade proposto para solos para o Estado de São Paulo é de $0,05 \text{ mg.Kg}^{-1}$ e o valor de intervenção é de 15 mg.Kg^{-1} (CASARINI, 2000).

O comportamento do mercúrio em solos contaminados é de notado interesse, visto que sua pronta biodisponibilidade causa danos à saúde. KABATA PENDIAS et.al (op. cit.), também reuniram dados de concentrações de mercúrio em solos contaminados de diversos países. Seus resultados indicam que, dependendo da natureza da atividade em que se utiliza o mercúrio, eles podem variar significativamente. Por exemplo, as indústrias químicas da Grã-Bretanha apresentam valores médios de $3,8 \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto que no Canadá as variações vão de $0,32$ a $0,70 \text{ mg.L}^{-1}$. Já na aplicação de fungicidas os teores do Canadá vão de $9,40$ a $11,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Estudos realizados no Estado do Mato Grosso, no município de Poconé, diagnosticaram elevados teores de mercúrio total nos sedimentos - 92 a 880 ppb , principalmente quando comparados com os teores naturais e artificiais medidos internacionalmente (Silva, 1996).

A formação de complexos orgânicos controlam a acumulação do mercúrio nos solos; portanto a mobilidade do mercúrio requer processos de degradação e dissolução biológica de componentes organo- mercuriais.

A fixação no solo é controlada principalmente pelas reações sorção/dessorção com matéria orgânica e argilominerais, sendo que em solos com pH entre 5,5-6,0 a presença de óxidos e argilominerais exerce notado controle sobre a mobilidade do mercúrio.

No solo o mercúrio é notadamente adsorvido por argilominerais e complexado por substâncias húmicas e, podendo ser carregado pelas águas, sendo este um fator determinante no transporte do mercúrio até as drenagens. Em condições favoráveis, o mercúrio liga-se fortemente a matéria orgânica e a compostos contendo em sua estrutura enxofre, aminoácidos e ácidos orgânicos carboxílicos (BLUME & BRUMMER, 1991; MEILI, 1992).

Quando no solo, na forma metálica, ele não é assimilável pelos organismos vivos, contudo, quando em ambientes aquáticos e na presença de oxigênio pode ser ionizado, transformando-se em Hg^{2+} e, sob esta forma, torna-se bastante reativo, podendo formar grande variedade de compostos.

Nas águas de chuva sua concentração, em média, é $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ sendo mais elevada em regiões próximas a vulcões e minas.

Em estudos da dispersão em diferentes sistemas terrestres, o mercúrio, quando na forma iônica é associado a materiais particulados e sedimentos, chegando a atingir até 30 vezes mais mercúrio que na água, onde sua concentração média foi $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ (HEM, 1970).

O mercúrio pode ser encontrado na água, nas partículas em suspensão ou nos sedimentos, sendo difícil sua localização nestes ambientes em função da própria emissão, geralmente de caráter esporádico e das mudanças nos fluxos das águas, apresentando fortes oscilações. Em análises realizadas em sedimentos de corrente provenientes da região de Poconé- PA, foram encontrados de 90 a 99% de todo o mercúrio existentes em ambientes aquáticos (SILVA, 1996).

No ambiente aquático o mercúrio pode ocorrer como Hg^0 , Hg^{2+} e Hg_2^{2+} , respectivas formas aquosas e ainda nas formas complexadas como p.e. $[\text{HgOH}]^+$, $[\text{HgCl}]^+$, HgCl_2 , $[\text{HgCl}_3]^-$ e $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

A portaria 0013 da SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE- SEMA (1977) e na ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- EPA (1972, 1976), estabelecem que a concentração de mercúrio total em águas marinhas não deve exceder à $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$, e no Brasil tem-se, oficialmente, este mesmo valor para a água salobra (OSSANI, 1979).

Para as águas doces, os padrões de qualidade ambiental segundo Resolução CONAMA nº 20/86 estabelecem o limite de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$ para as Classes 1 e 2, $2 \cdot 10^{-3} \text{ mg.L}^{-1}$ para a Classe 3 e $1 \cdot 10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$ para as Classes 5 (salinas) e 7 (salobras). Já no Decreto Estadual nº 8468/76 estabelecido pela CETESB, os limites são de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mg.L}^{-1}$ para as Classes 2, 3, e 4.

As águas doces (salinidade $\leq 0,50\text{‰}$), salobras (salinidade entre $0,50\text{‰}$ e 30‰) e salinas (salinidade $\geq 30\text{‰}$) do Território Nacional são classificadas em nove classes, segundo seu uso preponderante, por exemplo, para recreação, aquicultura, navegação etc. Na Compilação de Padrões de Qualidade Ambiental (CETESB, 1994), os valores de concentração de mercúrio para águas devem estar de acordo com aqueles mostrados na Tabela 1.4.

Os valores de referência de qualidade para águas subterrâneas propostos para o Estado de São Paulo indicam que o mercúrio deve estar abaixo do limite de detecção para Padrões de Potabilidade, definido pela Portaria 36 de 19/01/90 do Ministério da Saúde - $0,001 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Hg}$ (CASARINI, 2000).

Foram realizadas medições de $\text{Hg}_{(t)}$ nas estações de estudos localizadas na região da Baixada Santista (CETESB, 1998), verificando-se que, em 1998, 64% das estações do Estuário de Santos os teores apresentavam valores 8 vezes superiores ao limite recomendado para preservação da vida aquática ($0,10 \text{ mg.L}^{-1}$). Os resultados obtidos nas estações de amostragem do Rio Cubatão apresentaram valores de $0,98 \text{ mg.L}^{-1}$ nos sedimentos de corrente. Estes dados chamaram a atenção e contribuíram com mais um motivo para que se estudasse o comportamento do mercúrio neste ambiente.

TABELA 1.4: LIMITES MÁXIMOS PERMITIDOS PARA MERCÚRIO EM ÁGUAS NATURAIS SEGUNDO PADRÕES DE QUALIDADE AMBIENTAL PARA ÁGUAS.

Classificação de acordo com o uso da água	Concentração de	Concentração de
	Hg (mg.L ⁻¹)	Hg (mg.L ⁻¹)
	Resolução CONAMA nº 20/ 86	CETESB Decreto Estadual nº 8468/76
Classe 1	0,0002	n. d.
Classe 2	0,0002	0,002
Classe 3	0,0002	0,002
Classe 4	n. d.	0,002
Classe 5 - salinas	0,0001	n. d.
Classe 6- salinas	n. d.	n. d.
Classe 7- salobras	0,0001	n. d.
Classe 8- salobras	n. d.	n. d.
n.d. = não determinada		
Fonte: CETESB(1994)		

2. OBJETIVO

Estudar a influência dos fenômenos de sorção e dessorção no mecanismo de transporte do mercúrio (II) em materiais provenientes do mangue em regiões circunvizinhas a complexo industrial ,do Município de Cubatão, São Paulo.

Determinar experimentalmente, o comportamento do mercúrio associado a argilominerais puros relacionados à mineralogia da área de estudo sob diferentes condições de força iônica.

Analisar a capacidade de mobilização do mercúrio neste meio natural específico através do estudo das características físico-químicas no sistema em questão.

3. ÁREA DE ESTUDO

Manguezal é um sistema formado por bosque tropical onde se misturam águas marinha e doce provenientes de um ou mais rios VELEZ (apud CETESB, 1985). Ocorre preferencialmente nas regiões tranquilas das desembocaduras dos grandes rios e em encostas lodosas, em áreas amplas e planas, nas quais se estabelece. Seu maior desenvolvimento encontra-se nas áreas onde o relevo topográfico é suave e a amplitude da maré é alta.

Os mangues ou manguezais são ambientes costeiros situados na faixa de maré, onde habitam várias espécies de peixes, crustáceos e aves, além de vegetações características. É um local que possui comunidades costeiras tropicais dominadas por espécies vegetais, arbóreas ou arbustivas que conseguem crescer em solos com alto teor de sal.

Na zona de influência da maré, nos estuários e nos deltas dos rios, cerca de um terço da costa brasileira é coberta, por uma estreita faixa de florestas, onde se encontra o manguezal.

De modo geral, o manguezal ocupa todas as regiões de costas protegidas, sendo ausente somente nas praias rochosas e arenosas abertas. Atualmente, no Brasil, ocupa uma superfície de mais de 10.000 km², a grande maioria na costa norte.

No passado, a extensão dos manguezais brasileiros era muito mais ampla; atualmente diminuiu sensivelmente, graças, por exemplo, a ocupação antrópica, com construção de portos, moradias, balneários e rodovias costeiras, que avançou sobre áreas de manguezal através da instalação de aterros e outras obras de terraplanagem. Vários aterros estão sendo realizados para construção de casas em locais próximos à área deste estudo.

De acordo com levantamento efetuado em 1983 a extensão do manguezal na costa do Estado de São Paulo é de 231 Km² sendo que deste total 203,36 Km² encontram-se em condições naturais e 27,84 Km² degradados ou alterados (HERZ, 1991).

A importância desses ecossistemas pode ser avaliada por seu trabalho de proteção contra ações erosivas das ondas e marés, fixação dos sedimentos finos e pela ação como filtro biológico natural.

Verificam-se oscilações significativas de concentração quando se relacionam águas intersticiais de sedimentos de mangue e águas do estuário. Por exemplo, em um monitoramento de área atingida pela variação de maré na Índia, foi verificada alteração nos parâmetros salinidade, pH, DO e alcalinidade. As águas mais salobras que inundam o estuário são diluídas ao entrarem na floresta do mangue. Na vazante é observada elevação nos teores de PO_4^{3-} , NH_4^+ , SiO_2 em direção às águas do alto estuário que evidencia a dissolução dos nutrientes nos locais com vegetação que se dirigem para estas regiões (BAKA, 1999).

As variações de concentração são correlacionáveis com os ciclos de maré: na maré alta os teores se correlacionam com as águas do estuário e na maré baixa se assemelham aqueles medidos para as águas intersticiais dos sedimentos do mangue (BAKA op. cit.).

No acidente com mercúrio na Baía de Minamata, nas décadas de 50 e 60, foi evidenciado que dentre os ambientes aquáticos, o ambiente costeiro é realmente o mais sensível. Assim sendo, revisando os trabalhos publicados FÖRSTNER & WITTMANN (apud BARROCAS, 1995), constata-se que as características deposicionais, as condições redutoras e a altas concentrações de matéria orgânica, inerentes a ambientes costeiros e estuarinos, controlam a dinâmica do mercúrio e, freqüentemente, funcionam como armadilha natural para metais pesados, especialmente mercúrio.

A importância social dos manguezais pode, por outro lado, ser estimada muitas vezes pela presença de comunidades pesqueiras que deles extraem alimentação, moradia e renda.

No último século, a Baixada Santista vem sofrendo profundas modificações, notadamente influenciando aspectos econômicos e sociais, além da alteração da paisagem e da qualidade ambiental. A intensa urbanização, decorrente da industrialização e do sistema portuário completam o quadro de ocupação econômica local.

LOCALIZAÇÃO

A região de estudo está localizada no município de Cubatão, litoral sudeste do Brasil, descrito como um ecossistema costeiro incluído na Sub-unidade da Baixada Santista, sendo o Litoral Norte e Litoral Sul as outras duas Sub-unidades (CETESB, 1998). O mapa na Figura 3.1 ilustra a localização da área.

A área é limítrofe ao centro urbano da cidade e ao pólo industrial de Cubatão, possui cerca de 2 km², encontra-se degradada e está localizada em uma zona intermediária entre o continente e as bordas do complexo estuarino, correspondendo a uma das primeiras porções do manguezal, ou seja, o alto estuário.

SUGUIO (1999), versando sobre os problemas geológicos de áreas costeiras, afirma que "quando o Homem ocupa e modifica o espaço físico, na busca incessante de recursos naturais e de situações mais convenientes a sua subsistência e bem-estar, introduz o fator antrópico. Este componente atua no sentido, em geral, da intensificação dos riscos preexistentes e da geração de novos riscos e, por outro lado, o Homem passa a arcar com o ônus das respostas do meio físico às intervenções realizadas."

Em 1976 ocorreu um derrame acidental de lixívia negra proveniente da indústria Champion Papel e Celulose S.A. no Rio Mogi Guaçu na Litoral Sul. Esta lixívia continha mercúrio em sua composição, o que ocasionou, além da mortandade de peixes em época de desova, o aumento da contaminação por este metal em todo o sistema aquático (VARGAS-BOLDRINI et alii apud CETESB, 1986).

VARGAS-BOLDRINI apud BARROCAS (1995) realizaram medições na foz do Rio Cubatão, próximo a uma indústria de cloro-soda, encontrando níveis de concentração em sedimentos de 4,35mg.Kg⁻¹. Resultados fornecidos por CETESB apud BARROCAS (op. cit.) em um ponto próximo foi de 0,12 mg.Kg⁻¹. A mobilidade do mercúrio neste sistema é, segundo eles, grande quando comparadas às distâncias e teores obtidos.

É preciso considerar que o estudo de dados deve ser realizado com cautela quando em ambientes costeiros com fontes difusas (caso do lançamento de efluentes nas drenagens), sendo portanto dificilmente individualizáveis.

MANGUEZAL ENTRE O RIO CUBATÃO E RIO MOGI

GEOLOGIA E LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DE ÁGUAS, LODOS E SEDIMENTOS

- Terrenos gnáissico-migmatíticos pertencentes ao Complexo Costeiro
- Coberturas aluviais do Quaternário marinho
- Amostragem de águas (A)
- Amostragem de lodos (L) e sedimentos (S)
- 10 Curvas de nível

Base: IGC, Folha Topográfica Cubatão, Escala 1:10000, 1987.

Figura 3.1: Geologia, localização e pontos de amostragem de águas, lodos e sedimentos.

As conclusões quanto à mobilidade do mercúrio devem ser tomadas de forma reservada quando baseadas em resultados de simples distribuição do elemento no ambiente. Para a compreensão da mobilidade do mercúrio em sistemas costeiros é necessário melhor conhecimento dos processos dinâmicos que envolve seu comportamento físico-químico nestes ambientes.

CETESB (1998) relata que na Baixada Santista ocorrem altos teores de metais pesados, como mercúrio, zinco, cromo, cobre e chumbo, sendo a origem da contaminação proveniente de atividades do complexo industrial de Cubatão que, atualmente, conta com 84 empresas das quais 30 considerados altamente poluidoras.

Em área, o manguezal de Cubatão é o segundo maior da região da Baixada Santista, somente perdendo para Santos. A Tabela 3.1 mostra as áreas correspondentes para cada município desta Sub-unidade:

TABELA 3.1: ÁREA TOTAL DE MANGUE EM km² E RELAÇÃO ÁREA DE MANGUE/ÁREA DO MUNICÍPIO (%) PARA OS DIVERSOS MUNICÍPIOS INCLUÍDOS NA SUB-UNIDADE DA BAIXADA SANTISTA .

MUNICÍPIO	ÁREA DE MANGUEZAL (Km ²)	ÁREA DE MANGUEZAL/ MUNICÍPIO DE CADA
		REGIÃO (%)
Bertioga	18,31	15,23
Santos	30,69	25,53
Guarujá	15,00	12,48
Cubatão	23,00	19,13
São Vicente	16,00	13,31
Praia Grande	8,00	6,66
Mongaguá	0,00	0,00
Itanhaém	3,75	3,12
Peruíbe	5,46	4,54
TOTAL	120,21	100,00

Fonte: CETESB (1998).

Melhor visualização da distribuição dos manguezais pode ser efetivada através de gráfico circular (pizza) ilustrando as porcentagens existentes em cada município incluídos na Sub- unidade da Baixada Santista conforme a Figura 3.2.

FIGURA 3.2: DISTRIBUIÇÃO EM PORCENTAGEM DOS MANGUEZAIS EXISTENTES NOS MUNICÍPIOS INCLUÍDOS NA SUB- UNIDADE DA BAIXADA SANTISTA.

Fonte:CETESB (1998).

Com relação à qualidade ambiental do litoral paulista, a região da Baixada Santista é, sem dúvida, a que apresenta o maior grau de degradação, em função da ocupação humana, do complexo industrial e portuário. A região de estudo fica bastante próxima ao centro urbano e ao Complexo Industrial de Cubatão. Este foi um dos fatores que despertaram interesse para a realização de investigações com o mercúrio, também associando o fato deste elemento ser detectado em padrões ambientais inadequados pelo órgão estadual de fiscalização perto deste local.

Também na Figura 3.1 estão representados o local onde foram realizados os trabalhos, onde pode ser observada a altimetria, além da localização dos pontos de coleta de amostras de sedimentos e águas superficiais e subterrâneas.

CARACTERÍSTICAS CLIMÁTICAS

A área de estudo sofre os efeitos da atuação de três massas de ar: subtropical, polar e equatorial continental. A massa de ar equatorial possui atuação máxima durante os meses de verão, enquanto a subtropical e polar predominam durante o restante do ano (CETESB, 1998).

Os períodos de transição entre verão e inverno são extremamente curtos, podendo-se dizer que praticamente inexistem estações de outono e primavera nesta região (CETESB, 1985).

No que se refere à temperatura, Cetesb (op.cit.), infere algumas características gerais do perfil térmico da área tomando como referencial as massas de ar que atuam na Região Metropolitana de São Paulo. Movimentos verticais convectivos, avaliados através do perfil de temperatura, são provocados pela presença da massa equatorial, mais freqüente durante os meses de verão, gerando instabilidade térmica, o que significa ausência quase total de inversões térmicas e, portanto, condições favoráveis à dispersão de poluentes. Há, no entanto, inversões térmicas do tipo “radiação” com base na superfície do solo e com o topo atingindo, às vezes, 400 metros. Devido às condições topográficas de vertentes íngremes, mais freqüente na região de Cubatão, principalmente pela distribuição geográfica do relevo, grosso modo, perpendicular ao sentido da trajetória do sol. Este tipo de massa de ar é menos favorável à dispersão de poluentes, o que pode contribuir para a formação de chuvas ácidas e escorregamentos nas encostas da Serra do Mar.

A região possui altos índices pluviométricos, principalmente nos meses de verão, variando de 2000 a 2500 mm, apresentando clima quente e úmido e temperatura média anual superior a 20°C. A concentração das chuvas é evidente de janeiro a março, enquanto que as precipitações mais baixas ocorrem de julho a agosto, não havendo uma real estação seca (SANTOS apud CETESB, 1998).

O climadiagrama na Figura 3.3 intercruza dados pluviométricos e de temperatura no decorrer dos meses do ano. Ela indica os dados correspondentes às três Sub-unidades de manguezais, definidas segundo CETESB (1998).

A atmosfera da Baixada Santista possui alta umidade relativa do ar, com valores ao longo do ano a cerca de 80%. Isso ocorre devido à influência do oceano Atlântico e das massas equatoriais e marítimas que atuam continuamente na área. (CETESB, 1985).

FIGURA 3.3: CLIMADIAGRAMA COMPARANDO DADOS PLUVIOMÉTRICOS E DE TEMPERATURA CORRESPONDENTES ÀS TRÊS SUB-UNIDADES DO LITORAL PAULISTA DEFINIDAS COMO UBATUBA, BAIXADA SANTISTA (SANTOS) E IGUAPE NO DECORRER DE 12 MESES.

Fonte: CETESB, 1998.

VEGETAÇÃO

A distribuição da flora no ambiente é determinada por fatores abióticos e pelas características dos vegetais que configura a zonação. No caso da área de estudo, as forças que condicionam a fixação de espécies vegetais típicas do manguezal são devidas principalmente às variações eustáticas do nível do mar e ao tipo de solo no qual as plantas se instalam.

As espécies vegetais, de acordo com seu limite de tolerância à salinidade, encontram seu lugar no gradiente ambiental originado pelos regimes de inundação. Desta forma, as zonas de manguezal podem migrar ou se afastar em direção ao mar em função dos teores de sal encontrados.

Nos estuários dos rios, as árvores de mangue alcançam seu melhor desenvolvimento, apresentando grande penetração pelo interior do continente.

Em lugares elevados observam-se, às vezes, crostas de sal que recobrem o lodo, cuja salinidade pode ser tão elevada que os manguezais não conseguem prosperar. Em tais condições formam-se geralmente manchas esbranquiçadas, de forma aproximadamente circular, cobertas de vegetação raquítica, que se observa em quase todos os manguezais (BASCOPE et al. apud CETESB, 1983). No Estado de São Paulo, os componentes obrigatórios e espécies invasoras da flora de manguezal são apresentados na Tabela 3.2.

TABELA 3.2: ESPÉCIES VEGETAIS OBRIGATÓRIAS E INVASORAS DE AMBIENTES DE MANGUE.

Espécie	Família	Hábito	Nome vulgar
<i>Avicennia schaueriana</i>	Avicenniaceae	Árvore	Mangue amarelo, mangue branco, siriba
<i>Laguncularia racemosa</i>	Combretaceae	Árvore	Mangue rasteiro, mangue branco,
<i>Rhizophora mangle</i>	Rhizophoraceae	Árvore	Mangue vermelho, mangue verdadeiro, mangue sapateiro
<i>Hibiscus tiliaceus</i>	Malvaceae	Arbusto	Algodoeiro da praia
<i>Spartina brasiliensis</i>	Gramineae	Erva terrestre	
<i>Fimbristylis glomerata</i>	Cyperaceae	Erva terrestre	
<i>B. radicans</i>	Algae, Rhodomelaceae	Epífita	
<i>B. calliptera</i>	Algae, Rhodomelaceae	Epífita	
<i>Caloglossa leprieurii</i>	Algae, Delesseriaceae	Epífita ou Epilítica	
<i>Catenella repens</i>	Algae, Rhabdoniaceae	Epífita	

☐ Componentes obrigatórios

☒ Espécies invasoras

Fonte: Modificada de Andrade & Lamberti, apud CETESB (1998).

As árvores, que são componentes obrigatórios, perfazem apenas três variedades, número bastante reduzido e é uma peculiaridade deste ambiente.

Através da análise da vegetação, pode ser observada significativas diferenças no porte das árvores e características estruturais apresentada pelas espécies do manguezal. Através da Tabela 3.3 é possível estabelecer comparações entre a média da Baixada Santista com o mangue na cidade de Cubatão, podendo-se observar que em Cubatão os portes das espécies vegetais encontram-se na média da região.

TABELA 3.3: CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS ESPÉCIES VEGETAIS DO MANGUE DE CUBATÃO COMPARADA ÀS MÉDIAS DOS VALORES DA REGIÃO DA BAIXADA SANTISTA

Local	*DAP médio (cm)	Densidade (ind/ha)	Área Basal (m ² /ha)	Altura média (m)
Baixada Santista	3,6-12,8	600-3800	3,6-31,1	8
Cubatão	9,07	1750	11,3	4,49

* DAP=Diâmetro à altura do peito

Fonte: CETESB (1998).

A degradação da superfície, em virtude dos impactos decorrentes da ocupação antrópica e da industrialização, vem criando cada vez mais condições de destruição da paisagem. Na Figura 3.4, nota-se o grau de antropização da região pela ausência de vegetação espontânea, além de restos secos de raízes aéreas e da presença da Pteridófito “Samambaia do Mato”, vegetação típica indicativa de área degradada.

Como pode ser observado na Figura 3.5, também há ocorrência de espécies típicas da restinga. Têm-se a vegetação de mata secundária, crescendo segundo uma direção linear; ao que parece, sobre um dique construído para reter a invasão das águas do Rio Cubatão em direção à ferrovia.

Das três espécies obrigatórias do manguezal, a *Laguncularia racemosa* é a encontrada com maior frequência CETESB (1983). No meio desta vegetação, erguem-se *Avicennia* e *Rhizophora*. A presença de mercúrio neste ambiente é evidenciada por ter sido encontrado nas três espécies em concentrações

semelhantes, sendo que a *Avicennia* apresentou valores superiores à das outras espécies (CETESB, 1988).

FIGURA 3.4: RAÍZES AÉREAS SECAS DE ESPÉCIES VEGETAIS OBRIGATÓRIAS DO MANGUE E PTERIDÓFITA RESISTENTE “SAMAMBAIA DO MATO”, EM ÁREA DEGRADADA.

FIGURA 3.5: VEGETAÇÃO DE RESTINGA AVANÇANDO SOBRE O MANGUEZAL, CRESCENDO SOBRE UM DIQUE DE TRAÇADO LINEAR.

ASPECTOS HIDROLÓGICOS

A geologia marinha define estuário como um vale de rio afogado.

A circulação estuarina é basicamente a mistura da água doce continental com a água salgada do oceano em ambiente parcialmente restrito. As correntes fluviais residuais, as marés, o efeito das ondas, bem como as diferenças de densidades entre a água doce e salgada são fatores essenciais que controlam esse processo.

O modelo mais simples de circulação estuarina é a cunha salina que se verifica quando a área da seção de um rio, na sua foz, é ajustada para conter a média máxima de fluxo. Também quando o fluxo de água doce é menor que esse máximo, uma cunha de água salgada pode penetrar ao longo da embocadura do rio. Tem-se então uma mistura de água doce e salina na interface, com um fluxo contínuo de água salgada rio acima (CURRAY apud FÚLFARO & PONÇANO, 1976).

FÚLFARO & PONÇANO (1976), através de mapas, baseados em parâmetros granulométricos e composição dos sedimentos para inferência de condições hidráulicas, estudaram o estuário santista e determinaram a taxa de deposição e transporte de sedimentos. Concluíram que o estuário santista não se enquadra em um modelo simples de circulação estuarina, mas possui transições entre diversos tipos.

A disposição dos manguezais da Baixada Santista, contornando grande parte do estuário, transforma-o em barreira de segurança que retém parte dos detritos lançados pelo sistema fluvial, cujos cursos d'água nascem na Serra do Mar. A dimensão das planícies de maré pode dar uma idéia da carga transportada por esses rios, isto é, quanto maior a área maior será o volume de detritos transportados pelos rios. Além da contribuição dos sedimentos trazidos do continente, as planícies de maré e vizinhanças são acrescidas por sedimentos de contribuição oceânica (FÚLFARO & PONÇANO op. cit.).

A qualidade das águas do Rio Cubatão é acompanhada em estações de amostragens da CETESB desde 1975. As águas que descem pela usina Henry Borden não comprometem a qualidade das águas do Rio Cubatão, o qual somente torna-se mais poluído ao atravessar a cidade e receber as águas do Rio

Perequê. A contribuição em volume de água da Usina para o Rio Cubatão, no entanto, pode afetar a concentração de íons e o avanço das águas mais salinas, principalmente durante a maré cheia.

Nas águas do Rio Cubatão, o tipo de poluição mais marcante é por coliformes fecais (VASCONCELOS et al., 1987).

Os valores médios anuais obtidos para mercúrio em amostras de água coletadas no Rio Cubatão e no canal de fuga da Usina Henry Borden foram menores que $0,0002 \text{ mg.L}^{-1}$ em 1984 e menores que $0,0001 \text{ mg.L}^{-1}$ em 1986, abaixo dos níveis do Padrão Classe 2 - Resolução CONAMA 20/86, VASCONCELOS (op.cit.). Cabe ressaltar que este local encontra-se à montante da área de estudo.

GEOMORFOLOGIA

A área de estudo está inserida nas Unidades Morfoestruturais Bacias Cenozóicas, Subunidade morfoescultural Planície Litorânea Santista (ROSS & MOROZ, 1997).

Na morfoescultura da Planície Litorânea o principal fator associado à sedimentação refere-se às variações glácio-eustáticas quaternárias. Os depósitos são representados pela Formação Cananéia (Pleistoceno) e cordões litorâneos mais jovens. Atingem maior expressão em área no litoral sul do Estado, limitando-se às planícies relativamente embutidas (como por exemplo a de Caraguatatuba) no litoral norte (LIMA et al. apud ROSS & MOROZ, 1997).

As Planícies Litorâneas apresentam altimetrias entre 0 e 20m e declividades inferiores a 2%. São formadas por sedimentos inconsolidados e sedimentos fluviais arenosos/argilosos também inconsolidados, além de cascalhos. Os solos são do tipo Podzol Hidromórfico e Hidromórficos. São áreas que apresentam baixa densidade de drenagem, com padrão meandrante e anastomosado (ROSS & MOROZ, 1997).

A complexidade genética e as diferentes fisionomias são marcantes nas Planícies Litorâneas, o que pode ser verificado na própria região de estudo, onde,

dentre os modelos dominantes da faixa litorânea, predominam as Planícies de Mangue ou Intertidal. Nas Planícies de Mangue observa-se extrema interação entre a forma de relevo, solo e cobertura vegetal.

No substrato aluvial predominam materiais finos (silte, argila e matéria orgânica). Estão sempre associadas aos ambientes onde prevalecem extensas áreas de terrenos baixios e planos originados por depósitos marinhos, retrabalhados por processos fluviais, onde ocorre aporte de sedimentos finos continentais, que nas áreas de contato com as águas salinas procedentes da maré alta, provocam floculação de argilas e conseqüentemente a deposição. Este processo de depósitos de “lamas argilosas” é acrescido pelos materiais orgânicos provenientes das quedas das folhas das espécies de mangue, constituindo-se assim em material argilo-orgânico lodoso e portanto totalmente inconsistente. Deste modo, as Planícies de Mangue ocorrem sempre associadas a foz dos rios que alcançam o oceano através de zonas costeiras baixas e planas, em áreas de clima tropical (ROSS & MOROZ op.cit.).

GEOLOGIA

A área de estudo está localizada sobre terrenos do Holoceno, do Período Quaternário. No Brasil, assim como no restante do mundo, os dados sobre este período são escassos.

O estudo das espécies da fauna e flora e a observação das rochas que datam de períodos mais antigos aflorando no entorno da área, são importantes ferramentas para o entendimento das características geológicas locais. A dinâmica dos processos estuarinos e a intensificação dos processos antrópicos também contribuem para a formação dos terrenos.

A Época do Holoceno, no Período Quaternário, pode ser definida como o intervalo de tempo onde os depósitos são caracterizados bioestratigraficamente através de seu conteúdo faunístico e florístico das formas predominantemente viventes (LYELL apud SUGUIO, 1999).

Variações do nível do mar relativo (N.M.R.) podem ser obtidas utilizando-se informações de um determinado setor do litoral, onde os fenômenos geológicos são semelhantes. Segundo SUGUIO & MARTIN (1978), estas variações, durante o Quaternário, constituem o principal mecanismo de formação dos sedimentos marinhos das planícies costeiras brasileiras.

No Brasil as primeiras pesquisas datam do século XIX, quando Darwin (1809-1882) mencionou a presença de rochas praias em Recife (SUGUIO, 1999). A escala de tempo geológica que enfatiza o Quaternário, na Figura 3.6, pode ser visualizado o curto espaço de tempo onde se iniciaram as pesquisas deste período no Brasil - final das culturas Mesolítica e Neolítica, início da Moderna.

FIGURA 3.6: SUBDIVISÃO DOS TEMPOS GEOLÓGICOS PASSADOS, PRESENTES E FUTUROS ENFATIZANDO O QUATERNÁRIO. INÍCIO DOS ESTUDOS DO QUATERNÁRIO À CERCA DE 200 ANOS ANTES DO PRESENTE (AP).

Fonte: Kaizuka (apud Suguio, 1999).

Os trabalhos foram desenvolvidos em sedimentos, lodos e água provenientes da região de transição na qual os terrenos gnáissico-migmatíticos pertencentes ao Complexo Costeiro atingem suas mais baixas cotas e finalmente ocorrem as coberturas aluviais do Quaternário marinho (Figura 3.1).

Nos sedimentos, ocorrem os minerais quartzo, caulinita, gibbsita, além de illita, flogopita, montmorillonita e feldspatos em pontos isolados. Minerais pesados como epidoto, sillimanita, anfibólios e piroxênios ocorrem secundariamente.

A formação da assembléia de minerais presentes no sedimento provavelmente sofre contribuição dos gnaisses do Complexo Costeiro, muito próximos à área de estudo, que sofreram erosão e aterramento, também fornecendo sedimentos argilosos.

São terrenos arenosos e areno-siltosos com grande quantidade de matéria orgânica proveniente do acúmulo e decomposição vegetal das espécies de mangue.

A maior parte dos depósitos sedimentares da Baixada Santista estão diretamente relacionados com episódios transgressivos, que geraram dois tipos diferentes de sedimentos. Os primeiros, Pleistocênicos, depositados entre 100.000-120.000 anos, em ambientes mistos continental e marinhos, argilosos ou arenosos em sua base (Argilas Transicionais-AT) e arenosos no topo. Os segundos, Holocênicos, formaram-se de 7.000 anos até nossos dias e são constituídos de argilas e areias, ricas em conchas. Foram depositados em locais de erosão dos sedimentos Pleistocênicos, em canais, lagunas, baías ou estuários, denominados genericamente de Sedimentos Flúvio-Lagunares e de Baías (SFL). Eles se formaram quer pelo retrabalhamento de areias e argilas da Formação Cananéia, quer por sedimentação de águas tranquilas. Sobre esses terrenos, estão sedimentados os mangues, os quais podem ser encontrados nas margens e fundos de canais, braços de marés e redes de drenagem, podendo apresentar, por vezes, alternâncias, de forma caótica, de argilas arenosas e areias argilosas. (MASSAD, 1999). A Figura 3.7 apresenta um perfil em área próxima à estudada neste trabalho.

Figura 3.7: Seção geológica esquemática - Ponte do Casqueiro

Fonte: Massad (1999)

Os terrenos de mangue são lodos de até vários metros de profundidade, formados pela deposição da matéria orgânica, partículas de argila, limo etc. com maior ou menor salinidade dependendo da influência da água marinha que o inunda periodicamente.

Deve-se considerar que a sedimentação estuarina é resultado da influência de processos tanto continentais fluviais, quanto marinhos que se inter-relacionam produzindo um padrão complexo de circulação e deposição de sedimentos.

A área de estudo, como citado, está localizada no sopé das encostas e portanto na área do alto estuário. É, segundo FÚLFARO & PONÇANO (1976), o local onde ocorre o primeiro processo seletivo da carga sedimentar transportada pelo fluxo fluvial oriundos dos rios que têm suas nascentes na Serra do Mar. A faixa de mangue detém grande parte da carga transportada por tração, liberando para os largos e canais do médio estuário, a carga transportada em suspensão.

Uma grande concentração de frações finas foram encontradas nos sedimentos da região. Segundo FÚLFARO & PONÇANO (op.cit.) a alta concentração de finos significa que esta fração não é retirada das amostras, indicando que os fluxos das correntes envolvidas no transporte (fluviais e marinhas) possuem características unidirecionais. Fluxos bidirecionais são caracterizados pela lavagem dos sedimentos pela ação de duas direções de correntes.

Localmente, a cor predominante do sedimento pode variar de negro até cinza azulado, com a superfície recoberta freqüentemente por uma capa de água marrom-negra, cuja profundidade varia com a microtopografia do terreno, maré, enchentes e chuvas. A Figura 3.8, mostra a cor predominante dos sedimentos, além de uma grande quantidade de conchas e restos de material orgânico.

FIGURA 3.8: COR CINZA AZULADA DOS SEDIMENTOS DO MANGUE DE CUBATÃO COM GRANDE QUANTIDADE DE MATERIAL ORGÂNICO (CONCHAS E RESTOS VEGETAIS).

Os fragmentos vegetais existentes no estuário santista são provenientes da rede fluvial e constituem-se, predominantemente, por restos vegetais de folhas e raízes, transportados principalmente em suspensão. Esta matéria orgânica contribui para a coloração dos sedimentos e água locais.

Em algumas partes isoladas da área de estudo foram encontrados fragmentos de feldspato; FÚLFARO & PONÇANO (1976), observaram que estes minerais existentes são sempre transportados por tração.

Estes autores, ainda afirmam que na região de Cubatão, os feldspatos não mais ocorrem abaixo da área ocupada por manguezais indicando que aí termina o transporte fluvial por tração. Dentre a origem dos feldspatos pode-se associar aqueles provenientes dos rios que drenam terrenos cristalinos em seus altos cursos, ou oriundos de pontões cristalinos existentes no estuário. Análises petrográficas realizadas revelaram que as micas ocorrem sempre em grande quantidade para a maioria dos pontos da região de estudo. Este mineral, associado com fragmentos de conchas, serviu como indicador de homogeneidade ou heterogeneidade da distribuição dos sedimentos. Isto é devido às conchas serem transportadas essencialmente por tração em movimentos de fundo e as micas, devido a seu hábito placóide, freqüentemente transportadas por suspensão. Como as conchas apresentaram-se bastante escassas na área, fica

caracterizada a alta contribuição fluvial no transporte dos sedimentos (FÚLFARO & PONÇANO, op.cit.).

No vale do rio Cubatão parecem predominar rochas de menor resistência à erosão como micaxistos e filitos, embora os gnaisses, de mais variados tipos, sejam representados com maior frequência entre os seixos, calhaus e matacões transportados pelo rio (SUGUIO & KUTNER, 1969).

A predominância dos sedimentos locais é argilosa ou arenosa, sendo proveniente dos vales aluviais dos grandes rios Cubatão, Mogi, Quilombo e Jurubatuba (CETESB, 1988).

USO E OCUPAÇÃO DO SOLO

Desde o fim do século XIX, antes mesmo de sua emancipação política em 1948, o município de Cubatão, ou “Porto de Pé de Serra”, já apresenta sua vocação industrial. Até então era considerada uma cidade de passagem, uma cidade de transbordo de mercadorias e pessoas entre o mar e o centro urbano consumidor, em São Paulo.

Foi no início da década de sessenta que se desencadeou um intenso processo de desenvolvimento industrial e também o início dos processos de degradação ambiental.

A área de estudo tem cerca de 80% do terreno coberto por mangue degradado e poluído sendo os demais terrenos solo inculto com alguma vegetação, basicamente espécies típicas de restinga (CETESB, 1985). Neste último, a ocupação é tomada por moradias, como indicado na fotoaérea da Figura 3.9 (SÃO PAULO, 1994).

As casas são, caracteristicamente, ocupações modestas dentro da área de estudo, com pequenos cultivos de mandioca. Além desta atividade, os moradores locais extraem banana nos morros próximos, pescam no Rio Cubatão e por todo o estuário e caçam caranguejos no mangue, conforme entrevista realizada durante os trabalhos de campo. A foto da Figura 3.10 ilustra esta porção da área.

ESCALA
APROX.
1:12000

Figura 3.9 : Uso e ocupação do solo (1994)

FIGURA 3.10: COMUNIDADE RURAL EXTRATIVISTA QUE OCUPA PARTE DA ÁREA DE ESTUDO. DETALHES DAS MORADIAS E CULTIVOS DE MANDIOCA (À DIREITA) ÀS MARGENS DO RIO CUBATÃO.

Na Figura 3.11 observam-se canteiros abandonados, uma tentativa de manejo do solo para o plantio. Com a chegada do período de chuvas e a intensificação do volume das águas esta região voltou a ser inundada devido a oscilação da maré. A salinidade aumentou, eliminando a possibilidade do crescimento de culturas comuns.

FIGURA 3.11: CANTEIROS EM PROCESSO DE DESTRUIÇÃO PELA INVASÃO DAS ÁGUAS DO ESTUÁRIO

A Figura 3.12 é uma extensão da área fotografada na Figura 3.11. Nota-se que os canteiros tendem a ser destruídos, formando um relevo plano, a vegetação de transição aumenta (Samambaia do Mato) e espécies de mangue começam a ressurgir como pequenos arbustos na região inundada (centro da foto).

As pessoas que habitam nas moradias mostradas na Figura 3.10 o fazem em terrenos não atingidos pela inundação das marés, obviamente. Sem técnicas agrícolas e desconhecendo os fatores que propiciam o crescimento das plantações procuram, no entanto, avançar a ocupação nos terrenos adjacentes, já atingidos pela inundação e dificultam ainda mais a regeneração dos terrenos do manguezal.

FIGURA 3.12: REGENERAÇÃO DA ÁREA DO MANGUEZAL. ÁRVORES DE RESTINGA E VEGETAÇÃO DE REGENERAÇÃO (SAMAMBAIA DO MATO) PRÓXIMAS AS DUAS JOVENS ESPÉCIES DE MANGUE AO CENTRO DA FOTO.

No que se refere a poluição do ar e águas é uma zona com indústrias de alto risco potencial e com depósitos de resíduos de moderado potencial poluidor próximos, a menos de 1500 metros de distância. A área urbana, nos dias atuais, já faz limite tanto com a área industrial, quanto com o mangue estudado.

No entorno da região de estudo as atividades das empresas do Complexo Industrial de Cubatão são preponderantes e controladas pelo órgão ambiental no que se refere à emissão e dispersão de mercúrio e outros elementos no meio ambiente. No Rio Perequê, por exemplo, são lícitas as aberturas de canais e ampliações do leito para a passagem de embarcações contendo minérios para servirem à empresa siderúrgica. No Rio Cubatão existe saída de efluentes de indústria de cloro-soda, a qual utiliza células à mercúrio no processo produtivo.

O processo de produção de cloro-soda, onde o mercúrio é utilizado como catodo, promove decomposição eletrolítica de uma solução de cloreto de sódio. Uma célula de mercúrio de 30 m² pode conter uma quantidade de mercúrio superior a 5,4 toneladas (BEZERRA, 1990).

O processo eletrolítico com células de mercúrio é ilustrado na Figura 3.13 e as reações abaixo ilustram como é liberado o mercúrio. As perdas médias de mercúrio neste processo constam de 41% para lamas e resíduos sólidos e cerca de 1% para efluentes líquidos, como já citado anteriormente no texto.

Catodo

Ânodo

FIGURA 3.13: PROCESSO ELETROLÍTICO PARA A PRODUÇÃO DE CLORO E SODA ATRAVÉS DE CÉLULAS DE MERCÚRIO. Fonte: Bezerra (1990).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nos trabalhos de campo investigou-se o meio físico através de caracterização geológica no local de coleta de amostras de sedimento, águas superficiais e subterrâneas. Ressalta-se que na etapa de amostragem também foram medidos *in situ* parâmetros físicos como pH, Eh, alcalinidade, condutividade, sólidos totais dissolvidos e temperatura.

Os trabalhos laboratoriais objetivaram a avaliação da mobilidade e fixação do mercúrio, procurando correlacionar seu comportamento e simulando condições que visam retratar os dados obtidos em campo.

CARACTERIZAÇÕES DE CAMPO

O levantamento dos dados geológicos foi obtido através do mapeamento da área conforme delimitação e localização dos pontos em foto aérea na Figura 3.3. Para a caracterização da condição atual do mercúrio no meio foram coletadas amostras em 12 pontos nos meses mais secos do ano, quando foi possível o acesso ao local de estudo.

Foram realizadas sondagens com a utilização de trado tipo helicoidal ($\varnothing$ 6") com coleta de amostras de sedimento. Eram esperadas coletas a cada variação litológica significativa de cor, granulometria ou outros aspectos texturais e estruturais significativos. O sedimento no entanto apresentou-se homogêneo em todo o perfil, o que levou a amostragens compostas.

Devido à dificuldade imposta pelos terrenos lodosos e sistematicamente inundáveis, as amostras dos diferentes pontos nem sempre foram obtidas nas mesmas profundidades. As escavações a trado foram limitadas quando do colapso das paredes do furo. Também a rápida infiltração de água durante as perfurações, variável para cada ponto, contribuiu para dificultar a coleta tornando-a bastante difícil e limitada. Desta forma foram frustradas as tentativas de coletas em períodos chuvosos como seria desejável.

As amostras dos terrenos, por se apresentarem periodicamente alagados, são de difícil acondicionamento e preservação de estruturas primárias e cada porção do sedimento coletado numa mesma sondagem foi isolada das demais através de sacos plásticos hermeticamente fechados. Este procedimento é umas das poucas formas de se manter o sedimento local representativo do perfil amostrado.

Com amostras de sedimento efetuaram-se análises morfológicas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Energy Dispersive Spectrometer (EDS), análise química por difratometria de raios X, análise textural e análises laboratoriais.

A coleta de águas superficiais deu-se por garrafa amostradora de construção caseira, tendo-se o cuidado de, à cada nova amostragem, realizar-se a limpeza do coletor de amostra com água deionizada.

As amostras de água (tanto superficiais quanto subterrâneas) foram filtradas *in situ* em membrana de acetato de celulose de 0,45 μm da MILLIPORE acondicionadas em frascos de polietileno previamente limpos. Parte foi resfriada a temperatura inferior à 4°C para análises de ânions e testemunho, parte acidulada com HNO_3 (pH < 2 - análise por espectrofotometria de absorção atômica) e uma outra com H_2SO_4 (pH < 2 - análise de K^+ e Na^+).

Foram realizadas medições de pH e Eh após calibração com tampões e a condutividade elétrica foi medida, com sensor de temperatura estabilizado em 25°C.

A alcalinidade foi medida no campo, através de titulação com H_2SO_4 e as medições do nível d'água, quando este não era aflorante à superfície do terreno, foram realizadas através de medidor manual elétrico com dispositivo luminoso, construído no Instituto de Geociências.

MÉTODOS LABORATORIAIS

Análises Mineralógicas e Texturais

Cada amostra foi colocada separadamente em bandeja de madeira e criteriosamente espalhada e destorroadada. O ambiente foi mantido a uma temperatura aproximada de 20°C para que as amostras secassem, por um período de 48 horas.

As amostras foram analisadas por difratometria de raios X obtidos mediante difratômetro SIEMENS D-5000, com identificação mineralógica Eva 2.0. no Instituto de Geociências.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em equipamento PHILIPS XL30, no IPEN e as análises químicas qualitativas foram realizadas por EDS - Energy Dispersive Spectrometer, em equipamento EDAX modelo EDX auto.

A análise petrográfica foi realizada em lâminas de grãos inconsolidados após ataque com ácido, dispersos em bálsamo e os registros fotográficos das lâminas foram realizados no Laboratório de Petrografia do Instituto de Geociências.

Análise granulométrica/textural foi efetuada através de métodos quantitativo e qualitativo, sendo ambas realizadas nos Laboratórios de Sedimentologia do Instituto de Geociências.

Na análise granulométrica quantitativa, o sedimento é atacado com água oxigenada para destruição da matéria orgânica e então é seco ao ar, peneirado, dispersado com pirofosfato de sódio.

São então separadas as frações 0 a 0,002 mm (argila) e de 0,002 a 0,02 mm (silte fino) através do método da "Pipeta de Robinson". As frações superiores a 0,02 mm são determinadas por peneiramento a seco. A porcentagem de matéria orgânica é determinada em processo de destruição com H₂O₂.

Na análise granulométrica qualitativa, o sedimento é atacado com água oxigenada para eliminação da matéria orgânica, dispersado com pirofosfato de sódio, desagregado, seco ao ar e tem sua fração maior que 2 mm eliminada por peneiramento a seco. A argila e o silte fino são separados das frações mais grosseiras por sucessivas lavagens com sifão, levando em conta seu tempo de decantação.

Análises químicas de sólidos e soluções

Os materiais sólidos bem como as soluções tiveram seus constituintes químicos analisados quantitativamente por métodos clássicos e instrumentais indicados na Tabela 4.1.

TABELA 4.1: MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS NA DETERMINAÇÃO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DAS SOLUÇÕES E SÓLIDOS, EQUIPAMENTOS E LABORATÓRIOS UTILIZADOS NAS ANÁLISES DAS AMOSTRAS.

Espécimes			
químicos	Métodos analíticos	Equipamentos	Laboratórios
Na ⁺	FC	Micronal B262	HIDROQUÍMICA III - IGc
K ⁺	FC	Micronal B262	HIDROQUÍMICA III - IGc
Ca ²⁺	AA	CG 7000BC	HIDROQUÍMICA II - IGc
Mg ²⁺	AA	CG 7000BC	HIDROQUÍMICA II - IGc
Mn _(t)	AAP	Perkin Elmer P-40	CEIMIC
Fe _(t)	AAP	Perkin Elmer P-40	CEIMIC
Al ³⁺	AAP	Perkin Elmer P-40	CEIMIC
Hg _(t)	CVAAS	Perkin Elmer P-40	CEIMIC
	Colorimetria	DR/ 2000	HIDROQUÍMICA III - IGc
Cl ⁻	Cromatografia iônica	Dionex 2010i	HIDROQUÍMICA II - IGc
SO ₄ ²⁻	Cromatografia iônica	Dionex 2010i	HIDROQUÍMICA II - IGc
NO ₃ ⁻	Cromatografia iônica	Dionex 2010i	HIDROQUÍMICA II - IGc
HCO ₃ ⁻	Alcalinidade	Titulação com H ₂ SO ₄	CAMPO

FC (Fotometria de Chama); AAP (Espectrofotometria de Absorção Atômica de Plasma); CVAAS (Espectrofotometria de Absorção Atômica com Vapor Frio).

Com a finalidade de se diminuir os erros sistemáticos das análises, foram sempre realizadas determinações em paralelo.

A influência das impurezas dos reagentes, bem como das contaminações em geral e erros analíticos foram determinadas pelo uso de brancos os quais são também tomados como padrões de comparação nas técnicas espectrofotométricas.

Determinação do pH, Eh e condutividade

As medidas de pH e Eh foram efetuadas potenciometricamente, respectivamente com eletrodo de vidro e combinado de platina (DM 2 - Digimed e Metrohm-EA-121). As leituras são efetuadas após calibrações com tampões 4,00 e 7,00 para pH e 97 mV e 263 mV para Eh.

Temperatura e condutividade elétrica das águas foram determinados com Condutivímetro modelo DM-3.

Δ pH

A obtenção do Δ pH foi efetuada pela comparação dos valores de pH medidos em amostras de materiais sólidos previamente secos e peneirados em fração menor que 2mm, dispersos em água e em KCl 1N.

Extração iônica em amostras de sólidos

Foram realizadas dois tipos de extrações: com água e com solução nítrica. A primeira teve o objetivo de extrair os íons contidos nos interstícios dos grãos e a segunda, os íons ligados à superfície dos minerais, dos óxidos-hidróxidos e de matéria orgânica.

Extração branda (com água)

Foram testados várias condições de extração e estabeleceu-se os andamentos descritos a seguir.

A 1,0000g de amostra adicionaram-se 100 mL de água deionizada. A mistura foi mantida em repouso por 20 minutos, agitada eventualmente e centrifugada (10.000 rpm) por 30 minutos.

Após as medidas de pH o sobrenadante foi retirado com auxílio de uma pipeta, transferido para balão de 100 mL, acidificado e destinado para análise de cátions: Na^+ , K^+ , $\text{Hg}_{(t)}$, Al^{3+} , $\text{Fe}_{(t)}$ e Mn^{2+} .

O material sólido da extração anterior, após lavagem com água, foi tratado com HNO_3 2N.

Extração com HNO_3

A mistura foi aquecida a uma temperatura aproximada de 90°C , em banho maria, por um período de 5 horas e repetida por mais duas vezes.

Concluindo a extração, efetuou-se a filtração, lavando o resíduo com água deionizada até ausência de íons NO_3^- (difenilamida) e a solução, após avolumada, foi enviada para análise de Mn^{2+} , $\text{Fe}_{(t)}$, Al^{3+} e $\text{Hg}_{(t)}$.

Ensaio de adsorção em caulinita e produto análogo à gibbsita

Os fenômenos de sorção e dessorção das diferentes formas de mercúrio foram estudados experimentalmente utilizando HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, argilominerais puros (naturais e sintéticos) e sedimentos da área de estudo

A adição de ligantes na solução como NH_3 , SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e especialmente Cl^- reduzem a adsorção de mercúrio pois se unem ao Hg^{2+} formando complexos estáveis (OBUKHOVSKAYA, 1982).

Na presença de Cl^- , a quantidade de Hg^{2+} adsorvida por hidróxidos de ferro decresce, particularmente em baixos valores de pH, onde HgCl^+ , HgCl_2^0 , HgCl_3^- e HgCl_4^{2-} são rapidamente adsorvidos na superfície dos hidróxidos (OBUKHOVSKAYA op.cit.).

O íon Hg^{2+} é capaz de formar complexos estáveis com moléculas biologicamente importantes. Assim o cloreto de Hg (II), composto altamente reativo, prontamente desnatura proteínas, é solúvel em água e, em solução, forma quatro tipos de complexos com cloreto: $[\text{HgCl}]^+$, HgCl_2 , $[\text{HgCl}_3]^-$ e $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, sendo os dois últimos encontrados na água do mar.

Levando em consideração os fatores interferentes causados pelos sais utilizados, procurou-se reproduzir as condições de campo através de um modelo físico construído em laboratório.

Os ensaios específicos realizados para a detecção do mercúrio dividem-se em testes que tratam do mercúrio como uma fase inorgânica que solubilizada ficou disponibilizada na forma iônica, uma vez colocada em contato com as amostras por tempo determinado adsorve íons com carga disponível nas partículas de argilominerais.

O modelo consta de recipiente adequado e proporciona a máxima aproximação com as condições de campo no que se refere à mineralogia local: recipiente com material não impactado (branco) proveniente da própria área de estudo, mantendo o pH e mesma temperatura.

Para os ensaios realizados, consistindo de misturas sólido/mercúrio como modelo físico laboratorial, foram estabelecidos os seguintes parâmetros:

Volume de solução;

Temperatura;

Tempo de contato;

Concentração de sais;

Natureza e quantidade do material sólido de partida;

Eh e pH;

Força iônica ;

Como no mangue tem-se alta salinidade nas amostras, um dos parâmetros considerados como de significativa interferência acha-se relacionado aos valores de concentração de sais, especialmente sob a forma de NaCl.

Sobre a influência da força iônica na adsorção do mercúrio, OBUKHOVSKAYA (1982) relata que a interferência é devida à competição dos íons pelos locais de adsorção na superfície do mineral e à mudança na composição da solução.

Estas observações levaram à realização de testes com os sedimentos de forma a verificar a adsorção do mercúrio considerando propriedades difusivas de uma solução mercurial específica com a inclusão de sais. Aplicaram-se diferentes valores de força iônica (I) em todos os minerais escolhidos para os ensaios. A variação deste parâmetro também irá possibilitar o estudo da sua interferência na capacidade de adsorção dos metais.

As amostras foram submetidas a caracterização química. Os elementos químicos dosados dependem principalmente da natureza dos produtos empregados nos experimentos.

Foram utilizados caulinita e gibbsita, este último produto análogo sintético e materiais provenientes de manguezal da Baixada Santista – Cubatão, SP (sedimento/ lodo).

Esses materiais foram caracterizados química e mineralogicamente utilizando-se difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Efetuaram-se também levantamentos das características texturais, pH etc.

Amostras utilizadas nos ensaios de sorção

Caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$

A capacidade dos silicatos possuírem locais de mudança de carga permanente permite que forças eletrostáticas não específicas retenham os cátions metálicos na sua estrutura. As forças de ligação do metal dependerão apenas da carga e das propriedades de seu grau de hidratação (MCBRIDE, 1989).

Os minerais de argila presentes em solos podem ter carga positiva ou negativa, portanto adsorvendo tanto cátions quanto ânions, mas por eletroforese fica constatada que a carga efetiva dos solos é de modo geral negativa e os íons trocáveis vão se ligar a estas superfícies.

A caulinita é um dos principais constituintes das argilas de solos de clima tropical, além de ser um dos minerais mais estáveis. Trata-se de um argilomineral de origem supérgena que é derivado de aluminossilicatos, principalmente de feldspatos. Os argilominerais, de modo geral, têm estrutura que propicia eficiente troca de cátions.

A Figura 4.1, $\log [K^+]/[H^+] = f(\log [H_4SiO_4])$, mostra os diferentes campos de estabilidade de minerais e argilominerais formados por alteração supérgena. Podendo-se verificar que a caulinita é um produto de alteração bastante estável.

FIGURA 4.1: DIAGRAMA DE FORMAÇÃO DE ARGILOMINERAIS POR ALTERAÇÃO SUPÉRGENA.

Fonte: Alterado de Garrels & Christ (1965).

A ampla ocorrência e abundância da caulinita, bem como suas propriedades estruturais, permite considerá-la como interessante objeto de estudos para os ensaios de sorção do mercúrio, notadamente relembrando sua ocorrência nos sedimentos e lodos da região de estudo.

Pertencendo ao grupo dos filossilicatos, onde lâminas tetraédricas de SiO_4^{4-} estão unidas com octaédricas de $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]^{3+}$ superpostas, perfazendo estruturas de composição química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e obtendo uma estruturação geral tipo 1:1 (Figura 4.2).

As camadas estão ligadas por forças de Van der Waals e a repetição do arranjo hexagonal se dá por espaçamento basal (001) de 7Å, inclusive apresentando pico de 7 Å característico em gráficos de difração de raios X (DREVER, 1988).

FIGURA 4.2: ESQUEMA DA ESTRUTURA CRISTALINA DA CAULINITA COM FOLHA TETRAÉDRICA ENTRELAÇADA POR UM LADO COM UMA CAPA OCTAÉDRICA.

E o membro mais importante do grupo, onde se incluem haloisita, nacrita e diquita. Possui uma área de exposição limitada para a adsorção quando comparada a outros argilominerais e apresenta capacidade de troca catiônica (CTC) baixa (3-10) quando comparada por exemplo à illita (15-40) e esmectita (80-120).

Muitos são os parâmetros que interferem na adsorção entre os íons de Hg^{2+} no argilomineral, entretanto não é comum a troca de outros cátions em estruturas de silicatos. Nos ensaios de adsorção realizados procurou-se determinar a competição entre o mercúrio e outros metais nos fenômenos de quimiossorção associados a defeitos na estrutura cristalina, ou seja, em superfícies de baixa cristalinidade.

Solos com caulinita, dadas suas características estruturais (pouco ou nenhuma substituição isomórficas), apresentam remoção catiônica acentuada ou pouca sorção, entretanto, a presença de OH^- expostos na superfície e em arestas quebradas de partículas cauliniticas torna-a receptora de cátions. A microfotografia eletrônica na Figura 4.3, ilustra a morfologia da caulinita do Rio Capim, caracteristicamente subédrica, em placas pseudo-hexagonais.

A disponibilidade de mercúrio em águas associadas a solos cauliniticos despertam relevado interesse e portanto figuram como um dos objetos de estudo.

Foi utilizada uma caulinita natural, proveniente do Rio Capim, AM, selecionada devido seu elevado grau de pureza.

FIGURA 4.3: MORFOLOGIA PSEUDOHEXAGONAL PLACÓIDE DA CAULINITA PROVENIENTE DO RIO CAPIM, AM, VISTA AO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.

Fonte: Yuan & Murray (1997).

Gibbsita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$)

A gibbsita é um dos produtos da alteração de minerais silicáticos de alumínio respectivamente, característicos de climas quentes tropicais e subtropicais .

Mineral de origem supérgena, a gibbsita apresenta-se como óxido hidroxilado de alumínio ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) e é um dos principais constituintes de bauxitas.

Pertencente ao sistema monoclinico, a unidade estrutural ideal é constituída por uma camada contendo Al^{3+} entre duplas camadas de OH^- , muito próximas. Os grupos são arranjados em posição polar no interior da estrutura e os cátions ocupam dois terços de possíveis interstícios octaédricos vazios. Os grupos de hidroxilas de uma camada são diretamente opostos aos grupos de hidroxilas da camada adjacente e ambas são mantidas unidas por pontes de hidrogênio entre grupos opostos de OH^- (TAN, 1982). A Figura 4.4 mostra, esquematicamente, a estrutura atômica da gibbsita.

No meio natural, os hidróxidos de alumínio apresentam-se como partículas muito finas com dimensões que podem chegar às coloidais.

FIGURA 4.4: ESTRUTURA ATÔMICA DA GIBBSITA. Fonte: Sposito (1984).

A substituição por exemplo de Mg por Al leva a um excedente de carga positiva e na estrutura uma carga negativa é responsável pela adsorção de cátions.

Quando ocorrem defeitos nas superfícies com baixa cristalinidade na estrutura da gibbsita e somente um Al^{3+} está ligado ao OH^- , sobra uma carga de oxigênio, que fica disponível para ligação com um cátion. Quando isto não ocorre, não havendo defeitos na estrutura, a ligação com metais é de difícil ocorrência. A Figura 4.5 mostra uma seção da superfície (001) da gibbsita, ilustrando o balanço de cargas entre o alumínio e as hidroxilas.

FIGURA 4.5: SEÇÃO DA FACE (001) DA GIBBSITA, INDICANDO O BALANÇO DE CARGAS DO GRUPO OH^- . Fonte: McBride (1989).

Neste trabalho serão utilizados produtos puros e análogos a gibbsita, sintetizados por método proposto por Hypolito et al (informação verbal).

5. CARACTERIZAÇÃO

Estuário apresenta-se como um corpo d'água semi-fechado, com conexão entre o mar aberto dentro do qual suas águas são misturadas com água doce de origem continental (PRITCHARD, 1967).

Deve-se, portanto, considerar a existência de estratificação de densidades, visto que os íons acham-se distribuídos em diferentes concentrações. A existência de uma diferenciação nos constituintes iônicos das águas marinhas e continentais gera uma difusão de seus componentes. Estas características confirmam a necessidade de se fixarem fatores mais significativos para o estudo dos fenômenos de adsorção do mercúrio.

Os procedimentos de amostragem foram adotados de modo a promover melhor representatividade possível do ambiente de estudo. Isto se deve-se a grande heterogeneidade do sistema a ser analisado, principalmente ocasionada pela complexidade da região de estudo localizada no estuário.

É necessário também que se leve em conta a intensa atuação antrópica existente no ambiente e o modo segundo o qual poderão interferir na obtenção das amostras para que seja realizada a seleção dos parâmetros a serem controlados nos ensaios.

O mercúrio quando em temperatura ambiente, devido sua elevada pressão de vapor ($1,22 \times 10^{-3} \text{ mm}$) e ao seu baixo ponto de fusão ($38,9^\circ\text{C}$), passa facilmente para o estado gasoso. Desta forma, a preservação das amostras requer também tratamento especial.

O regime de inundações cíclico do manguezal tem sido bastante alterado, como, por exemplo, terrenos ocupados por moradias precárias, cultivos, proximidade com canais de drenagem abertos por indústrias e mesmo por habitantes locais, fronteira com o centro urbano etc. Todos estes fatores causam alterações significativas em um espaço de poucos metros.

O estudo da força iônica (I) despertou interesse, uma vez que a variação de concentração dos íons, especialmente de sódio e cloreto são significativas e podem ser decisivas neste meio, competindo ou mesmo formando complexos com o mercúrio, o que afeta sua adsorção com os minerais do solo.

A quantidade de matéria orgânica é outro fator importante, visto que as substâncias húmicas (grupos funcionais contendo carboxilas, grupos quinônicos, grupamentos amínicos etc.), possuem habilidade em formar complexos estáveis com íons metálicos. Esta característica é bastante relevante, devido ao controle do transporte e biodisponibilidade de diversos íons metálicos associados a solos, sedimentos e águas (STEVENSON apud ABATE, 1998).

Tendo em vista toda esta complexidade do ambiente de estudo, bem como as características específicas do mercúrio, que são facilmente afetadas pelas condições vigentes (por exemplo a temperatura local, geralmente acima de 25°C, típica de ambiente tropical, na qual o mercúrio facilmente se volatiliza) serão discutidos a seguir, com detalhes, os resultados da caracterização das amostras de sedimento e água.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A identificação dos minerais foi efetuada por difratometria de raios X.

A difração é o método mais empregado e o que fornece mais dados à investigação de argilominerais. A peculiaridade desses minerais inicia-se por sua baixa cristalinidade. A desordenação no empilhamento das camadas periódicas faz com que os difratogramas apresentem alargamento nos picos e aparecimento de bandas (GOMES, 1984).

Distingue-se o quartzo (Figura 5.1) em grande quantidade nos sedimentos e lodos analisados, fazendo-se necessário, para identificação dos constituintes mineralógicos, separação prévia através de métodos de desagregação e peneiramento.

Uma preparação correta para grãos bem cristalizados acontece quando a difração dos grãos não apresenta uma orientação preferencial. Do contrário, haverá uma maior interferência dos raios que atingirem a amostra causando uma menor definição dos picos (BISH & REYNOLDS, 1989).

Para a preparação das amostras de argilominerais foi utilizado o método da decantação. Ao contrário do quartzo, os argilominerais, assim como as micas às quais estão estruturalmente relacionados, apresentam orientação preferencial, isto é, quando depositados a partir de suspensões dispõem-se paralelamente aos planos (001), reforçando as reflexões basais (na difração de raios X) 001, 002 etc. Dessa maneira, é comum estudar-se argilominerais mediante amostras orientadas pelas quais se visa a identificação do grupo. Há mesmo dificuldades em utilizarem-se amostras não-orientadas em consequência de a orientação preferencial poder dar-se pela simples pressão na montagem da amostra (GOMES op.cit.).

Difratogramas dos diferentes pontos, como era de se esperar, dada a homogeneidade das amostras previamente analisadas, indicam a mesma composição mineralógica.

FIGURA 5.2: DIFRATOGRAMA DE AMOSTRA DE SEDIMENTO DA ÁREA DE ESTUDO COM PICOS CARACTERÍSTICOS DE CAULINITA, ILLITA E GIBBSITA

FIGURA 5.3: DIFRATOGRAMA DE AMOSTRA DE LODO DAS MARGENS DO RIO CUBATÃO MOSTRANDO PICOS DE VERMICULITA, CAULINITA, ILLITA E GIBBSITA.

Foram obtidas microfotografias com análise por EDS para amostras de lodos e sedimentos de diferentes pontos. Este ensaio não tem por finalidade a detecção do mercúrio, visto que a metodologia de preparação das amostras elimina a presença deste elemento (eliminação de umidade acima de 35°C).

As fotomicrografias permitem visualizar o contorno dos grãos e sua angulosidade. Além disso pode-se inferir sobre a natureza dos minerais presentes através da análise por EDS.

O quartzo, devido sua baixa reatividade, no que se refere à adsorção de íons metálicos, não se apresenta como mineral de grande interesse. No entanto, argilominerais e óxidos e hidróxidos, principalmente de alumínio, ferro e manganês que revestem os grãos são bastante significativos, uma vez que se verifica generosa quantidade destas substâncias recobrindo os grãos de quartzo.

A adsorção química dos íons metálicos depende também do grau de cristalinidade e da morfologia da superfície do grão. Isto foi confirmado experimentalmente, com a adsorção de metais em diferentes concentrações, resultando em ligações metal-oxiânions ao invés de precipitação da fase sólida sobre a superfície do grão (MCBRIDE, 1989).

Microscopia eletrônica de amostras de lodos (L9, L10, L11 e L12), e sedimentos (S1, S6 e S7) são apresentadas nas Figuras 5.4 a 5.8 e Figuras 5.9 a 5.13 respectivamente.

Pode ser visualizado o contorno dos grãos, notadamente subangulosos à angulosos além daqueles predominantemente lamelares. Estruturas orgânicas, também ocorrem em grande quantidade.

É significativa a presença de argilominerais associados, bem como seres biológicos compostos por silício. A microanálise do material destes pontos indica que consistem em geral de aluminossilicatos de ferro e potássio e aluminossilicatos hidratados. O sulfeto de ferro na forma de pirita, com hábito cúbico típico, ocorre em várias amostras.

FIGURA 5.4: FOTOMICROGRAFIA DA AMOSTRA DE LODO (L9) ILUSTRANDO CAULINITA EM SEÇÃO BASAL E RESPECTIVA MICROANÁLISE COM PICOS DE ELEMENTOS REPRESENTANDO A CAULINITA - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. NOTA-SE PRESENÇA DE KCl E FeS_2

FIGURA 5.5: FOTOMICROGRAFIA DA AMOSTRA DE LODO (L9) ILUSTRANDO PIRITA DE HÁBITO CÚBICO INTERCRESCIDA SOBRE ALUMINOSSILICATO E RESPECTIVA MICROANÁLISE MOSTRANDO PICOS CARACTERÍSTICOS DE PIRITA

FIGURA 5.6: FOTOMICROGRAFIA DA AMOSTRA DE LODO (L10) DE UM GRÃO DE FELDSPATO E RESPECTIVA MICROANÁLISE ILUSTRANDO PICO CARACTERÍSTICO DE ALUMINOSSILICATO DE POTÁSSIO $\text{KAl}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

FIGURA 5.7: FOTOMICROGRAFIA DE UM COMPOSTO ORGÂNICO ASSOCIADO A SAL DE SÓDIO NA AMOSTRA DE LODO (L11) E RESPECTIVA MICROANÁLISE ILUSTRANDO COMPOSTOS DE CARBONO ASSOCIADOS A SILÍCIO E SÓDIO.

FIGURA 5.8: FOTOMICROGRAFIA DE AMOSTRA DE LODO (L12) CONTENDO UMA SILLIMANITA COM PARTIÇÃO E MICAS LAMELARES AO SEU REDOR E RESPECTIVA MICROANÁLISE COM PICOS DE ELEMENTOS CORRESPONDENTES A SILLIMANITA

A seguir são apresentadas as fotomicrografias e respectivas microanálises das amostras de sedimento S1, S6 e S7 (Figuras 5.9 até 5.13) ilustrando as paragêneses minerais e os picos de elementos mais comuns.

FIGURA 5.9: FOTOMICROGRAFIA DE AMOSTRA DE SEDIMENTO (S1) CONTENDO UMA CIANITA. NOTAR A CLIVAGEM, BOA EM TRÊS DIREÇÕES. RESPECTIVA MICROANÁLISE COM PICOS DE ELEMENTOS CARACTERÍSTICOS PARA A CIANITA

FIGURA 5.10: FOTOMICROGRAFIA DE AMOSTRA DE SEDIMENTO (S1) CONTENDO UM AGLOMERADO DE SULFETOS DE FERRO COM FORMA ESFÉRICA. PROVAVELMENTE PIRITA JUNTO A MARCASSITA. MICROANÁLISE RESPECTIVA COM PICOS DE ELEMENTOS INERENTES A FeS_2

FIGURA 5.11: FOTOMICROGRAFIA DE AMOSTRA DE SEDIMENTO (S6) CONTENDO GRÃO DE QUARTZO DE ASPECTO ANGULOSO. RESPECTIVA MICROANÁLISE ILUSTRANDO A PREDOMINÂNCIA DE SILÍCIO NA COMPOSIÇÃO DO GRÃO ANALISADO. A PRESENÇA DE ALUMÍNIO REFERE-SE A ARGILOMINERAIS ASSOCIADOS AO GRÃO

FIGURA 5.12: FOTOMICROGRAFIA DE AMOSTRA DE SEDIMENTO (S7) CONTENDO ESTRUTURA ORGÂNICA DE FORMATO ARREDONDADO ASSOCIADA A ZINCO. RESPECTIVA MICROANÁLISE ILUSTRANDO A PRESENÇA DE ALUMINOSSILICATOS DE SÓDIO E ZINCO JUNTO À ESTRUTURA ORGÂNICA

FIGURA 5.13: FOTOMICROGRAFIA DE AMOSTRA DE SEDIMENTO (S7) CONTENDO VARIADOS GRÃOS LAMELARES DE ILLITAS E RESPECTIVA MICROANÁLISE DE UM DOS GRÃOS ILUSTRANDO A PRESENÇA DE ALUMINOSSILICATOS DE POTÁSSIO E FERRO PREDOMINANTEMENTE

PETROGRAFIA

Inicialmente as amostras de material sólido foram secas ao ar e impregnadas com resina Cristal EP-1504. As lâminas apresentaram agregados escuros, formados por grande quantidade de material argiloso e estruturas orgânicas associadas, dificultando a observação dos minerais. Desta forma foi necessária sua eliminação, bem como dos óxidos-hidróxidos com ataque de ácido nítrico e águas oxigenada que eliminou interferências ópticas e permitiu a visualização dos minerais.

Cabe ressaltar que quanto mais irregular a superfície do grão, maior a área disponível para o acúmulo de materiais que proporcionam ligação com o mercúrio.

As amostras de sedimento (S) e lodo (L) analisadas por petrografia foram: S1, S3, S4, S6, S7, L9, L11 e L12 (Figuras 5.14 a 5.21).

A escolha destas amostras foi devido sua representatividade, tanto em distribuição dentro da área de estudo, quanto em características similares, quando comparada com as outras amostras.

O resíduo foi seco ao ar e desfragmentado. Posteriormente foi disperso sobre lâmina de vidro em bálsamo com índice de refração 1,5.

Além das análises por microscópio eletrônico, optou-se pela análise petrográfica, com o intuito de se realizar uma análise modal das amostras.

A seguir é fornecida a descrição petrográfica destas amostras.

Quantidade de grãos (%)		AMOSTRA S1
		Descrição
60	Quartzo em fragmentos isolados	
30	Minerais micáceos ferruginosos em fragmentos isolados (biotita, e clorita)	
5	Moscovita em fragmentos isolados	
3	Fragmentos siltico argilosos (argila, micas, quartzo, pigmento ferruginoso)	
2	Acessórios pesados em fragmentos isolados de sillimanita. Predomina hornblenda e piroxênio.

FIGURA 5.14: DETALHE DA SILLIMANITA AO CENTRO, JUNTO A GRÃOS DE QUARTZO SUBANGULOSOS DE BIRREFRINGÊNCIA AMARELA E MINERAIS MICÁCEOS LAMELARES CINZA.

Quantidade de grãos (%)		AMOSTRA S3
		Descrição
55	Quartzo em fragmentos isolados	
35	Minerais micáceos em fragmentos isolados (biotita e muscovita)	
7	Fragmentos siltico argilosos (argila, micas e quartzo)	
3	Acessórios pesados em fragmentos isolados de hiperstênio, epidoto, turmalina e sillimanita

FIGURA 5.15: TURMALINA AO CENTRO, JUNTO A GRÃOS DE QUARTZO SUBANGULOSOS (BIRREFRINGÊNCIA AMARELA) E MINERAIS MICÁCEOS LAMELARES DE BIRREFRINGÊNCIA CINZA

AMOSTRA S4	
Quantidade de grãos (%)	Descrição
60	Quartzo em fragmentos isolados
25	Minerais micáceos ferruginosos em fragmentos isolados (essencialmente biotita, hidrobiotita e clorita)
5	Muscovita em fragmentos isolados
5	Fragmentos sílticos argilosos (argila, micas, quartzo, pigmento ferruginoso)
3	Feldspato em fragmentos isolados
1	Opaco (possivelmente magnetita em fragmentos isolados)
1	Pesados: epidoto, turmalina; também presentes granada, sillimanita, hornblenda, riebeckita, zircão e piroxênio)

FIGURA 5.16: GRÃOS DE MINERAIS MICÁCEOS. DETALHE DO HIPERSTÊNIO À ESQUERDA E ZIRCÃO DE ALTA BIRREFRINGÊNCIA À DIREITA.

AMOSTRA S6	
Quantidade de grãos (%)	Descrição
60	Quartzo em fragmentos isolados
36	Minerais micáceos em fragmentos isolados (biotita e muscovita)
2	Fragmentos sílticos argilosos (argila, quartzo, pigmento ferruginoso)
1	Feldspato em fragmentos isolados
1	Minerais acessórios pesados: epidoto e sillimanita

FIGURA 5.17: GRÃOS DE MINERAIS MICÁCEOS E QUARTZO PREDOMINANTEMENTE. DETALHE DO EPIDOTO AO CENTRO.

Quantidade de grãos (%)		AMOSTRA S7
		Descrição
50	Quartzo em fragmentos isolados	
35	Minerais micáceos em fragmentos: biotita e clorita	
12	Muscovita em fragmentos isolados	
2	Fragmentos sílticos argilosos (argila, quartzo, pigmento ferruginoso)	
1	Minerais acessórios pesados: turmalina, zircão e piroxênio

FIGURA 5.18: GRÃOS DE MINERAIS MICÁCEOS E QUARTZO PREDOMINANTEMENTE. DETALHE DA TURMALINA AO CENTRO.

Quantidade de grãos (%)		AMOSTRA L9
		Descrição
60	Quartzo em fragmentos isolados	
35	Minerais micáceos em fragmentos isolados	
3	Fragmentos sílticos argilosos (argila, quartzo, pigmento ferruginoso)	
1	Mineral opaco	
1	Minerais pesados: epidoto, e rutilo

FIGURA 5.19: GRÃOS DE MINERAIS MICÁCEOS E QUARTZO PREDOMINANTEMENTE. DETALHE DA EPIDOTO (AZUL) AO CENTRO. TAMBÉM OCORRE RUTILO (AMARELO).

Quantidade de grãos (%)		AMOSTRA L11
		Descrição
60		Quartzo em fragmentos isolados
33		Minerais micáceos em fragmentos: biotita e clorita
5		Muscovita em fragmentos isolados
2		Fragmentos sílticos argilosos (argila, quartzo, pigmento ferruginoso)
1		Minerais acessórios pesados: turmalina, zircão e piroxênio

FIGURA 5.20: GRÃOS DE MINERAIS MICÁCEOS E QUARTZO PREDOMINANTEMENTE. DETALHE DA SILLIMANITA AO CENTRO. TAMBÉM OCORRE HIPERSTÊNIO (VERDE) E EPIDOTO.

Quantidade de grãos (%)		AMOSTRA L12
		Descrição
60		Quartzo em fragmentos isolados
30		Minerais micáceos em fragmentos isolados
5		Muscovita em fragmentos isolados
4		Fragmentos sílticos argilosos (argila, quartzo, pigmento ferruginoso)
1		Minerais pesados: hornblenda, rutilo e epidoto

FIGURA 5.21: GRÃOS DE MINERAIS MICÁCEOS E QUARTZO PREDOMINANTEMENTE. MINERAIS PESADOS: HORNBLENDA, RUTILO E EPIDOTO

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

As porcentagens de areia, silte e argila foram determinadas por ensaios de análise granulométrica quantitativa e qualitativa. Os resultados encontram-se na Tabela 5.1 e também projetados em Diagrama de Shepard (Figura 5.22)

TABELA 5.1: QUANTIDADE DE AREIA SILTE E ARGILA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO (S) E LODO (L), EM PORCENTAGEM, SEGUNDO A PROFUNDIDADE DE COLETA.

Amostra	Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
S1	10	23,94	57,28	18,78
S1	30	27,53	56,71	15,75
S1	80	34,13	44,42	21,45
S2	20	79,20	8,79	12,01
S2	60	75,56	10,74	13,70
S2	30	68,64	13,27	18,09
S3	50	57,26	8,45	24,28
S3	70	76,80	12,51	10,68
S3	80	79,70	10,48	9,83
S3	100	56,30	36,39	7,31
S4	40	63,49	29,69	6,82
S4	80	50,67	38,75	10,58
S4	100	67,80	25,11	7,08
S5	30	45,61	41,13	13,25
S5	60	46,63	40,10	13,27
S5	90	55,39	32,76	11,85
S5	100	61,13	23,15	15,72
S6	150	49,10	30,60	11,30
S7	150	46,70	40,91	12,39

FIGURA 5.22: PROJEÇÃO DE DADOS NO DIAGRAMA TEXTURAL DE SHEPARD. Fonte: Base retirada de Suguio, 1973.

Verifica-se predomínio acentuado de um sistema arenoso-siltoso.

É necessário ressaltar o cuidado que se teve em separar a fração superior a 2mm uma vez que ela pode, no local de estudo, ser superior a 10%. Nas amostras de sedimento, elas são representadas basicamente por fragmentos de compostos orgânicos como folhas, raízes e caules de plantas, bem como restos de animais, principalmente fragmentos de carapaças silicáticas e calcárias. (Tabela 5.2).

TABELA 5.2 FRAÇÕES SUPERIORES A 2mm DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS RETIDOS NO RESÍDUO DE PENEIRAMENTO.

AMOSTRAS DE SEDIMENTO	PROFUNDIDADE DE COLETA (cm)	FRAÇÃO RETIDA EM PENEIRA DE ABERTURA 2mm (%)
S1	60	2
S2	50	10
S3	70	8
S4	70	1
S5	80	2
S6	150	1
S7	150	2

A pequena quantidade de fragmentos maiores que 2mm das amostras de lodo estão provavelmente associados ao tipo de ambiente, o qual promove a lavagem constante dos compostos orgânicos. Estes fragmentos, em sua maioria, foram representados por grãos de quartzo e restos vegetais. A Tabela 5.3 ilustra os resultados obtidos.

TABELA 5.3: FRAÇÕES SUPERIORES A 2mm DAS AMOSTRAS DOS LODOS RETIDOS NO RESÍDUO DE PENEIRAMENTO.

AMOSTRAS DE LODO	PROFUNDIDADE DE COLETA (cm)	FRAÇÃO RETIDA EM PENEIRA DE ABERTURA 2mm (%)
L8	10	0
L9	10	1
L10	10	0
L11	10	1
L12	10	5

A fração menor que 2 mm foi quarteada e armazenada em sacos plásticos, devidamente identificados para uso em análises químicas, texturais e realização dos experimentos.

pH

Os pH dos sedimentos e lodos foram determinados com água pura e com KCl (1N).

Os valores de ΔpH ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ - $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}/\text{KCl}}$) mostram a existência de valores negativos nas superfícies das partículas sólidas, propiciando a adsorção de cátions (Tabela 5.4).

TABELA 5.4: VALORES DE pH PARA SEDIMENTOS (S) E LODOS (L).

Amostras de sedimento e lodo	pH H_2O	pH KCl	ΔpH
S1	4,40	3,30	1,10
S2	3,71	3,08	0,63
S3	3,91	3,11	0,80
S4	4,33	3,24	1,09
S5	4,87	1,92	2,95
S6	3,54	3,24	0,30
S7	4,11	3,61	0,50
L8	4,27	3,63	0,64
L9	3,87	3,52	0,35
L10	5,76	5,02	0,74
L11	2,22	2,10	0,12
L12	5,82	4,95	0,87

PARÂMETROS FÍSICO QUÍMICOS MEDIDOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA

A maior parte da área de estudo é periodicamente inundada o que é intensificada nos períodos chuvosos, dificultando e mesmo por vezes impossibilitando o acesso para a coleta. A medição dos parâmetros físico-químicos foram obtidos nos períodos mais secos do ano, nos meses de julho e agosto.

As amostras são de naturezas distintas, provenientes dos rios Cubatão e Mogi e da região de inundação do mangue (Figura 3.1). Em ambas foram medidos, in situ, os valores para pH, Eh, condutividade elétrica (C.E.), temperatura e alcalinidade. A Tabela 5.5 ilustra as medições realizadas nos pontos de coleta de água.

A alcalinidade, apesar de ser determinada nos trabalhos de campo, apresentou valores pouco confiáveis, uma vez que as amostras de cor fortemente acastanhadas (ácidos húmicos) dificultaram muito a observação do ponto de viragem.

TABELA 5.5: PARÂMETROS MEDIDOS NOS PONTOS DE COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUA (A) NA REGIÃO DE ESTUDO.

Pontos de amostragem	pH	Eh (V)	C.E.X10 ³ (μS.cm ⁻¹)
A1	4,54	+0,13	17,03
A2	4,97	+0,19	14,12
A3	4,33	+0,18	12,41
A4	3,30	+0,22	19,33
A5	5,95	+0,02	93,18
A6	6,19	+0,04	8,51
A7	5,84	+0,05	5,43
A8	6,64	+0,01	3,51
A9	6,91	+0,02	1,28
A10	4,98	+0,12	0,61

Uma das maneiras de se definir a estabilidade em sistemas aquosos associados a íons metálicos é através de diagramas $\text{pH} = f(\text{Eh})$. Os dados de pH e Eh medidos em campo permitiram a projeção neste tipo de gráfico (Figura 5.23), sendo que a base foi construída por BROOKINS (1988). A área hachurada no diagrama define o $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ como sendo a forma mais estável do mercúrio encontrada nas águas da região. Nesta forma, isto é, como partículas isentas de cargas, o mercúrio apresenta elevada mobilidade, ou seja, sua capacidade de adsorção torna-se restrita ou mesmo impossível de ocorrer.

Este equilíbrio pode ser simplificadoamente representado pela equação:

O mercúrio, nas condições acima descritas, pode estar finamente disseminado nos sedimentos, formando pontos, ou pequenos focos, de enriquecimento distribuídos pelo estuário.

FIGURA 5.23: DIAGRAMA pH-Eh DO SISTEMA Hg-O-H-S-Cl . A ATIVIDADE PARA AS ESPÉCIES DISSOLVIDAS : $\text{Hg}=10^{-8}$, $\text{Cl}=10^{-3.5}$, $\text{S}=10^{-3}$. O CAMPO HACHURADO INDICA A ÁREA DE ESTABILIDADE DO MERCÚRIO NAS CONDIÇÕES DESTE TRABALHO.

As condições de Eh e pH das águas quando correlacionadas com o sedimento e lodo, além de indicar um ambiente favorável para a ocorrência de mercúrio na forma aquosa [$\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$], também mostram que ele pode se fixar pela reação com sulfeto ou se ionizar, ligando-se às partículas sólidas.

Existe uma proximidade com as regiões limítrofes de compostos de S e Cl junto ao campo de estabilidade do Hg (região hachurada na Figura 5.23). Esta área, na dependência da concentração de Hg^{2+} , pode mesmo atingir o campo de estabilidade do HgS (insolúvel em HNO_3), o que é corroborado com a presença de piritas que foram detectadas nas microfotografias e microanálises das Figuras 5.5 e 5.10.

As leituras de condutividade elétrica permitiram, através de cálculo teórico, a obtenção dos sólidos totais dissolvidos – TDS para as águas da região de estudo. Os resultados estão ilustrados na Tabela 5.6.

TABELA 5.6: SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS – TDS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA (A) COLETADAS NA REGIÃO DE ESTUDO DO MANGUEZAL.

Ponto de amostragem	TDS (mg.L^{-1}) das águas do mangue
A1	12,61
A2	10,45
A3	9,19
A4	14,31
A5	69,02
A6	6,30
A7	4,02
A8	2,60
A9	0,94
A10	0,45

Nota-se que somente os pontos 9 e 10 apresentam valores abaixo da unidade e correspondem às águas superficiais do rio com muito baixa concentração iônica. Uma anomalia do ponto 5 pode ser explicada pela sua

proximidade com a via férrea onde transitam trens com cargas de naturezas bastante variadas com minério de ferro, enxofre, manganês, sais etc. Isto foi constatado, inclusive, por análise visual nos trabalhos de campo.

ANÁLISES QUÍMICAS DAS ÁGUAS

Os resultados das análises químicas dos principais cátions das águas amostradas acham-se ilustrados na Tabela 5.7.

TABELA 5.7: RESULTADOS ANALÍTICOS PARA CÁTIONS (mg.L^{-1}) DAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS NA REGIÃO DE ESTUDO.

Amostras de água	Hg^{2+}	Na^+	K^+	$\text{Fe}_{(\text{t})}$	Mn^{2+}	Al^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
A0	nd	9,75	16,36	nd	0,33	1,43	5,92	0,98
A1	nd	520,00	20,00	0,54	170,30	1,14	22,35	47,75
A2	$0,02 \cdot 10^{-1}$	890,40	34,30	nd	210,00	8,00	28,90	108,90
A3	$0,03 \cdot 10^{-1}$	6,70	4,80	0,58	90,60	0,65	9,00	1,95
A4	nd	6,80	2,80	0,47	90,70	1,45	8,60	1,15
A5	nd	190,00	6,80	0,73	115,80	7,70	16,60	15,80
A6	nd	900,84	33,50	0,77	119,70	5,28	26,98	97,58
A7	nd	892,30	35,90	0,89	113,40	6,13	43,84	85,98
A8	nd	450,50	20,30	0,48	79,40	0,66	16,05	22,2
A9	nd	520,76	18,60	0,54	76,50	2,04	34,63	23,64
A10	nd	539,60	19,90	1,00	85,79	5,31	40,48	32,73
Limites de Detecção (mg.L^{-1}) $\cdot 10^{-2}$	0,1	10,0	10,0	5,0	2,0	55,0	2,0	0,3
n.d. = não detectado								

Os resultados analíticos confirmam a presença estável do mercúrio metálico associado ao material sólido e sua inexistência ou presença em baixas concentrações nas águas.

É necessário lembrar que o ponto A3 situa-se nas imediações de uma indústria produtora de cloro-soda, a qual preteritamente lançava efluentes de mercúrio nas margens do Rio Cubatão.

Foi realizada a determinação de ânions presentes para a maioria das amostras. A Tabela 5.8 ilustra as concentrações obtidas na análise realizada por cromatografia líquida de íons.

TABELA 5.8: RESULTADOS ANALÍTICOS PARA ÂNIONS (mg.L^{-1}) DAS AMOSTRAS DE ÁGUA.

Amostras de água	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
A0	0,15	7,99	n.d.	0,015	0,16	0,63	1,92
A1	0,75	375,83	n.d.	0,61	3,49	0,016	63,77
A2	3,45	264,95	n.d.	0,95	4,28	0,04	46,73
A3	0,17	10,87	n.d.	0,03	0,31	0,22	48,71
A4	1,51	1061,3	n.d.	1,74	6,25	0,03	156,26
A5	5,38	203,85	n.d.	1,58	6,23	0,11	43,78
A6	7,09	3623,96	n.d.	9,47	8,27	0,28	721,84
A7	2,75	1757,38	n.d.	4,11	0,18	0,07	378,44
A8	1,37	651,15	n.d.	0,48	315,72	0,19	160,07
A9	0,98	714,73	n.d.	0,71	205,65	0,13	149,74
A10	0,49	235,9	n.d.	0,48	3,44	0,18	50,65
Limites de Detecção (l.d.) (mg.L^{-1}) $\cdot 10^{-2}$	1,6	7,0	0,5	0,5	1,1	1,0	2,0
n.d. = não detectado							

Os resultados mostram que o cloreto é uma contaminação natural nas águas. Os parâmetros medidos associados às análises químicas permitem a visualização da forma mais estável de ocorrência do mercúrio. Por exemplo, dependendo das condições físico- químicas locais, o Hg poderá reagir com íons já dissolvidos, principalmente cloreto, ao invés de adsorver na superfície dos minerais.

Na presença de Cl^- , a quantidade de Hg^{2+} adsorvida por hidróxidos de ferro decresce, particularmente em baixos valores de pH formando HgCl^+ , HgCl_2^0 , HgCl_3^- e HgCl_4^{2-} que são rapidamente adsorvidos na superfície dos hidróxidos (OBUKHOVSKAYA, 1982).

Na área de estudo foi observada elevada quantidade de cloreto. Este fator corrobora com a idéia de que, caso haja adsorção de complexos de mercúrio, tem grande probabilidade de ocorrer na superfície de hidróxidos. Nas águas naturais, diversos íons estão presentes. Como ocorre um aumento da força iônica (I) haverá diminuição no coeficiente de atividade (γ) e portanto maior será a solubilidade dos compostos presentes.

$$\log_{\gamma_i} = -\frac{Az_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} \quad (1)$$

onde: γ é o coeficiente de atividade

A,B,a são constantes

Z é a carga do íon

I é a força iônica

Com base na concentração dos ânions obtidos nas análises químicas, foi aplicada a fórmula para o cálculo da força iônica (2) para cada ponto. Na Tabela 5.9. estão apresentados os resultados:

$$I = \frac{1}{2} \sum mo \cdot z^2 \quad (2)$$

onde: mo é a concentração dos íons presentes

TABELA 5.9: VALORES DE FORÇA IÔNICA CALCULADOS PARA ÁGUA (A).

Ponto	$I \cdot 10^{-3} \text{ (mo)}$
A0	1,2
A1	29,1
A2	43,4
A3	5,3
A4	21,9
A5	15,7
A6	100,0
A7	66,9
A8	30,2
A9	33,3
A10	22,2

Podem ser observados os mais altos valores de força iônica na região característica de mangue (A6 e A7), o que leva a concluir que a elevada mobilidade do mercúrio também é resultado desta condição. A correlação entre concentrações de cátions e ânions possibilitou a classificação dos tipos de águas presentes através da projeção em Diagrama de Piper (Figura 5.24).

FIGURA 5.24: PROJEÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÂNIONS (meq.L⁻¹) DAS AMOSTRAS DE ÁGUA EM DIAGRAMA DE PIPER.

As águas assumem características diferentes em função dos pontos de coleta; desta forma, são classificadas como cloretadas sódicas em A6, A7 e A8, sulfocloretadas cálcicas em A3 e A4 e bicarbonatadas sódicas nos pontos A1 e A10.

ANÁLISES QUÍMICAS DE SEDIMENTOS E LODOS

O mercúrio, pelos procedimentos analíticos convencionais, é um elemento de difícil determinação analítica. Os equipamentos utilizados, em geral, apresentam limite de detecção na ordem de $0,001\text{mg.L}^{-1}$. A importância de se conhecerem as concentrações traço, da ordem de ppb, está associada à periculosidade de sua dispersão no meio físico, uma vez que é comprovada sua elevada toxicidade.

Análises químicas de mercúrio em amostras das frações maiores que 2mm submetidas a ataque ácido (HNO_3/HCl) revelaram a ausência de mercúrio. Desta forma, foi utilizada, para a realização dos experimentos, somente a fração menor que 2 mm. Nesta fração tem-se como constituintes principais, quartzo (capeado por óxidos e hidróxidos), argilominerais e óxidos/ hidróxidos de ferro, alumínio, manganês e matéria orgânica.

Por ser de grande interesse neste trabalho os fenômenos referentes à adsorção de mercúrio associado aos constituintes dos sedimentos e lodos foram efetuadas extrações em condições brandas (água) e enérgicas (HNO_3).

O tratamento com água possibilita a análise dos íons existentes em solução nos interstícios dos grãos de sedimentos e lodos; neste caso trata-se de íons solúveis e fracamente ligados.

A extração com HNO_3 libera o mercúrio associado especialmente a óxidos-hidróxidos de ferro, alumínio e manganês.

Em testes prévios as amostras de sedimentos mostraram-se, em todo o perfil, isentas de mercúrio, com algumas variações de concentração pouco significativas apenas nos teores de sódio abaixo do nível d'água.

Assim sendo, optou-se por análises químicas de amostras compostas, constituídas por frações quarteadas de cada ponto para a realização das próximas extrações

Os resultados analíticos dos íons extraídos com água dos sedimentos e lodos encontram-se nas Tabelas 5.10 e 5.11 respectivamente.

TABELA 5.10: RESULTADOS ANALÍTICOS PARA ÍONS METÁLICOS (mg.L^{-1}) DAS AMOSTRAS COMPOSTAS DE SEDIMENTO COLETADAS NO CAMPO E EXTRAÍDAS COM ÁGUA.

Amostras de sedimento coletadas	Na^+	K^+	$\text{Fe}_{(\text{t})}$	$\text{Mn}_{(\text{t})}$	Al^{3+}
S1	28,00	3,00	4,6	0,51	4,27
N.A = 80 cm					
S2	0,50	0,50	0,03	0,69	0,02
N.A = 40 cm					
S3	0,50	0,50	0,07	nd	0,19
N.A = 40 cm					
S4	0,50	0,50	0,01	nd	nd
N.A = 50 cm					
S5	3,00	1,00	0,03	0,03	0,14
N.A = 40 cm					
S6	21,00	3,50	0,07	0,17	nd
N.A = 0 cm					
S7	17,50	2,00	0,05	0,05	0,26
N.A = 0 cm					
Limites de Detecção (mg.L^{-1})	0,10	0,10	0,05	0,002	0,55
N. A. (cm) = nível d'água					
n.d. = não detectado					

A profundidade de coleta de mostras de lodo foi padronizada para todos os pontos localizados às margens dos Rios Cubatão e Mogi - amostras compostas de 10 a 20cm de profundidade. Os dados encontram-se na Tabela 5.11.

TABELA 5.11: RESULTADOS ANALÍTICOS (mg.L^{-1}) DE EXTRAÇÃO COM ÁGUA DAS AMOSTRAS DE LODO.

Amostras de lodo coletadas					
	Na^+	K^+	$\text{Fe}_{(\text{t})}$	$\text{Mn}_{(\text{t})}$	Al^{3+}
L8	16,00	1,30	0,03	0,10	nd
L9	10,00	0,95	0,09	0,06	nd
L10	3,00	1,00	0,15	nd	0,20
L11	2,00	0,50	1,54	0,05	0,35
L12	2,00	0,50	0,19	0,01	nd
Limites de Detecção (mg.L^{-1})	0,10	0,10	0,05	0,002	0,55
n.d. = não detectado					

Os resultados analíticos do mercúrio tanto no lodo como no sedimento foram inferiores ao seu limite de detecção ($0,001 \text{ mg.L}^{-1}$). Os íons dos sedimentos, extraídos com água, pelos baixos teores obtidos, não apresentam qualquer interesse para este trabalho.

Os resultados diferenciados para S1, S6, S7 e L8 principalmente para o Na^+ são devidos às características desta porção da área de estudo, francamente representada por terrenos lodosos com águas salobras, onde tem-se fenômenos de inundação do estuário influenciado pela oscilação das marés.

As Tabela 5.12 e 5.13 mostram, respectivamente, os resultados obtidos para sedimentos e lodos submetidos à extração com HNO_3 e os resultados para matéria orgânica.

TABELA 5.12: RESULTADOS ANALÍTICOS E MATÉRIA ORGÂNICA (%) PARA ÍONS METÁLICOS (mg.L^{-1}) E DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUBMETIDAS A EXTRAÇÃO COM HNO_3 .

Amostras	Matéria orgânica (%)	Al^{3+}	$\text{Fe}_{(\text{t})}$	$\text{Mn}_{(\text{t})}$	Hg^{2+}
S1	12	301,73	275,40	1,02	0,01
S2	1	359,98	196,97	nd	0,01
S3	3	359,70	248,93	1,00	0,01
S4	2	318,00	277,00	2,33	0,01
S5	9	196,65	216,89	0,75	0,01
S6	18	503,00	268,93	1,39	0,02
S7	21	538,74	384,95	2,36	0,03
Limites de Detecção (mg.L^{-1})		0,10	0,30	0,10	0,001

TABELA 5.13: RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS PRINCIPAIS CÁTIOS (mg.L^{-1}) E MATÉRIA ORGÂNICA (%) DAS AMOSTRAS DE LODO SUBMETIDAS A EXTRAÇÃO ENÉRGICA.

Amostra	Matéria orgânica (%)	Al^{3+}	$\text{Fe}_{(\text{t})}$	$\text{Mn}_{(\text{t})}$	Hg^{2+}
L8	7	279,00	282,97	1,67	0,06
L9	8	348,00	347,91	2,12	0,03
L10	10	426,80	387,85	8,95	0,02
L11	8	112,65	101,46	0,62	0,06
L12	9	398,00	384,81	5,56	0,04
Limites de Detecção (mg.L^{-1})		0,10	0,30	0,10	0,001

CORRELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO COM FERRO, ALUMÍNIO E MANGANÊS NOS SEDIMENTOS E LODOS

Os resultados da análise química do material submetido a extração com HNO_3 permitem que se estabeleçam algumas correlações entre os teores de Al^{3+} , $\text{Fe}_{(t)}$, e $\text{Mn}_{(t)}$ e matéria orgânica em relação ao $\text{Hg}_{(t)}$.

Por se tratar de íons solúveis e de grande disponibilidade, os teores de sódio e potássio, foram extraídos apenas com água e sua influência está relacionada à força iônica das soluções em contato com os materiais sólidos.

Para avaliar a compreensão das correlações entre mercúrio, ferro e alumínio, construiu-se o diagrama triangular da Figura 5.25. Os dados utilizados para a projeção dos dados estão apresentados na Tabela 5.14.

TABELA 5.14: PORCENTAGEM DE ALUMÍNIO, FERRO E MERCÚRIO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO (S) E LODO(L) PARA PROJEÇÃO EM DIAGRAMA TRIANGULAR DA FIGURA 5.25.

Elementos (%)	Amostras		
	S1	S2	S3
Al	44	55	51
Fe	41	30	35
Hg . 10^4	15	15	14
	S4	S5	S6
Al	46	39	52
Fe	40	42	28
Hg . 10^4	14	19	20
	S7	L8	L9
Al	45	24	35
Fe	31	24	35
Hg . 10^4	24	52	30
	L10	L11	L12
Al	42	14	34
Fe	38	12	32
Hg . 10^4	20	74	34

O manganês apresenta-se em baixas concentrações e em relação ao mercúrio tem o mesmo comportamento que ferro e alumínio.

FIGURA 5.25: DIAGRAMA TRIANGULAR (Fe-Al-Hg) PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS (S) E LODOS (L) DA ÁREA DE ESTUDO.

O histórico da deposição de sedimentos, bem como as condições de ocupação local, notadamente marcada por diferentes usos do solo, contribuem para que algumas porções permaneçam como terrenos de mangue (lodoso e com alto teor de matéria orgânica e sais) e outros sejam representados por sedimentos revolvidos com matéria orgânica em menor quantidade.

Dada a importância da matéria orgânica frente aos fenômenos da sorção de íons metálicos, ela foi analisada através de amostras compostas de diferentes profundidades nos pontos amostrados. Ela foi determinada através de processo destrutivo, onde as amostras foram atacadas com água oxigenada em meio ácido (Tabela 5.15 e Figura 5.26).

TABELA 5.15: PORCENTAGEM DE MATÉRIA ORGÂNICA NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO E LODO

Amostra	Matéria Orgânica (%)
S1	12
S2	1
S3	3
S4	2
S5	9
S6	18
S7	21
L8	7
L9	8
L10	10
L11	8
L12	9

A distribuição da matéria orgânica nos dois sistemas estudados (lodos e sedimentos) pode ser visualizada no histograma da Figura 5.26.

FIGURA 5.26: HISTOGRAMA DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA TOTAL PARA AMOSTRAS DE SEDIMENTO E LODO DA ÁREA DE ESTUDO.

Os dados projetados em histograma ilustram que as porcentagens de matéria orgânica para amostras de lodo são de 8,5% em média, indicando homogeneidade de teores. No caso dos sedimentos duas condições distintas são identificadas: abaixo de 3% e acima de 9% de matéria orgânica. Isto corrobora com as condições locais da área de estudo onde, as amostras com pouca matéria orgânica estão localizadas em locais afastados da área de mangue e as amostras com valores maiores que 12% encontram-se nas regiões atingidas pelas inundações sazonais da maré.

Para melhor entendimento das influência da matéria orgânica na adsorção do mercúrio foram realizadas projeções da concentração de mercúrio em função dos teores de matéria orgânica para sedimentos e lodos (Figura 5.27).

FIGURA 5.27: CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO EM FUNÇÃO DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA AMOSTRAS DE LODOS (L) E SEDIMENTOS (S).

Verifica-se que no sedimento, com o aumento da quantidade de matéria orgânica, há um incremento no teor de mercúrio retido e no lodo, o mercúrio varia com pequenas alterações em função das concentrações de matéria orgânica.

Nos sedimentos a variação de ferro e alumínio não parece afetar o comportamento do mercúrio, seu baixo teor encontra-se ligado a matéria orgânica de forma enérgica o suficiente para retê-lo.

A influência de eletrólitos tem sentido se levada em consideração apenas os pontos S1, S6 e S7, onde tem-se periodicamente contato do sedimento com águas salobras, o que explica a migração do mercúrio.

Nos lodos, material coletado nas margens dos Rios Cubatão e Mogi, pode-se eliminar a influência dos eletrólitos e, neste caso, a concentração de ferro e alumínio tem influência decisiva em sua fixação, o que pode ser verificado pelo diagrama triangular e mesmo estimada pela relação aqui determinada em

$$\frac{1 - \%Hg}{2}.$$

Como a quantidade de mercúrio varia bastante e o teor de matéria orgânica no lodo é praticamente constante, esta parece ter pouca influência em sua fixação.

Esse comportamento antagônico para sedimentos e lodos levou ao estudo experimental de adsorção de mercúrio com cada um dos principais minerais encontrados nas amostras sólidas do local de estudo.

6. ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO

A mobilidade do mercúrio e seu equilíbrio químico é função da forma segundo a qual ele encontra-se no ambiente. O entendimento da afinidade química do mercúrio, segundo sua forma, é essencial para estimar seu potencial de transformação, como o fenômeno de metilação, permitindo assim a avaliação dos riscos ambientais.

Fatores químicos e físico-químicos também modificam seu comportamento como, por exemplo, a força iônica das soluções que podem influenciar, às vezes de modo decisivo, no equilíbrio das reações químicas e nos efeitos adsorptivos. Objetivando estabelecer correlações entre este parâmetro e os fenômenos adsorptivos que ocorrem no meio natural, foram efetuados ensaios nos quais pôde-se observar sua influência na adsorção do mercúrio.

Existem várias evidências de que os metais pesados nos solos, quando em concentração traço, são largamente retidos em formas não trocáveis (MC BRIDE, 1989). Também é fundamentada a idéia de que os óxidos e hidróxidos metálicos, assim como aluminossilicatos amorfos proporcionam superfícies propícias à quimiossorção, especialmente de metais pesados. Evidências indiretas da ligação do metal com superfícies incluem a liberação de dois íons H^+ para cada metal bivalente adsorvido (FORBES et al., 1976), o alto grau de especificidade apresentado por óxidos em relação à certos íons metálicos (KINNIBURGH et al., 1976) e mudanças nas cargas superficiais de óxidos como resultado da adsorção (STUMM & MORGAN, 1981). Este último efeito é atribuído ao incremento da superfície pela carga positiva, desenvolvida pela quimiossorção.

MC BRIDE (op.cit.) descreveu que as superfícies predominantes na gibbsita (001) são, a princípio, inativas para a quimiossorção devido os grupos OH^- dessas superfícies estarem coordenados com no mínimo dois íons Al^{3+} . Em contraste, pode haver ligação de metais bivalentes com grupos $Al-OH$, geralmente encontrados nas bordas do cristal ou mesmo em defeitos cristalinos. O oxigênio destes grupos não tem sua carga totalmente balanceada, como exemplo:

alternativamente, a carga do oxigênio pode ser compensada por um cátion polivalente como o Cu^{2+} :

BIESTER, et alii (1999), realizaram ensaios em amostras retiradas de pilhas de resíduos dispostas em épocas distintas de uma mina de cinábrio. Com o avanço da tecnologia o processo de beneficiamento do minério tornou-se mais eficiente, gerando resíduos diferenciados. Os mais antigos, ricos em HgS , os posteriormente dispostos contendo Hg^0 e, nas pilhas recentes, adsorvido à matrizes minerais como dolomita e óxido, hidróxidos de ferro etc.

Através de ensaios de lixiviação e testes analíticos diferenciados para Hg total, Hg solúvel facilmente reduzível e complexos ligados a Hg solúvel, demonstraram que nos resíduos recentes existe maior quantidade de mercúrio solúvel, na forma reativa. Nos resíduos antigos a maioria do mercúrio ocorre ligado a complexos solúveis, podendo assumir que, a longo prazo, o Hg ligado à matriz mineral pode ligar-se a ácido húmicos, provenientes de solos que recobrem os resíduos. Isto significa que, mesmo encontrando mercúrio em menores concentrações nos resíduos recentes, o potencial de risco no que se refere a mobilidade do mercúrio a longo prazo, é maior do que o mercúrio encontrado nos resíduos antigos.

Em análises preliminares foram detectadas caulinita e gibbsita como sendo os principais argilominerais componentes do solo da área de estudo. Os resultados de campo serviram de referência para aplicação nos estudos experimentais com esses argilominerais e nos dos fenômenos de sorção/dessorção do mercúrio.

Neste trabalho, o fenômeno da adsorção foi estudado em experimentos utilizando caulinita de alto teor de pureza, produto análogo à gibbsita, sedimentos e lodos da região de estudo e sais de mercúrio e sódio p.a.

O tempo ideal de contato para se estabelecer o equilíbrio do sistema foi definido nos experimentos com temperatura constante (25°C), massa conhecida de material e concentração de mercúrio fixas com variação do

tempo, com agitação eventual. Constatou-se que 20 minutos são suficientes para o equilíbrio e que em tempos superiores não se obteve aumento significativo na capacidade de adsorção do íon. Os teores de mercúrio foram analisados após extração com ditizona/ clorofórmio e colorimetria (492 μ m).

As concentrações adequadas do mercúrio foram definidas experimentalmente, tomando por base estudos que determinaram os limites de detecção de íons mercúrio e a conveniência do sal a ser utilizado – os mais solúveis, aqueles de elevado grau de dissociação etc.

Foram utilizados cerca de 1,0000g de material, os teores das soluções de mercúrio variaram de 0,001 a 1mg.L⁻¹ e a força iônica (I) calculada para obterem-se valores entre 0,01 a 0,1 mo, partindo-se de NaNO₃.

Cabe ressaltar a importância dos fenômenos de complexação do mercúrio com cloretos, uma vez que há grande representatividade deste íon nas águas salobras da área de estudo. Considerando este fator, também foram realizados experimentos de adsorção com NaCl, utilizado para a variação da força iônica (I).

ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM HgCl₂ E NaCl

Os ensaios de adsorção foram realizados com caulinita natural proveniente do Rio Capim- AM, cujas características foram tratadas no capítulo Materiais e Métodos.

A utilização deste argilomineral teve por referência os resultados preliminares obtidos por difratometria de raios X dos sedimentos e lodos da área de estudo que acusaram, na lista de argilominerais, a caulinita e gibbsita dentre os mais abundantes.

O quartzo, detectado em grande quantidade, não foi utilizado nos experimentos, uma vez que é tido como mineral pouco reativo na adsorção de metais. As condições das amostras também apontam para fatores de caracterizam o quartzo como sendo de baixa capacidade de adsorção. A grande maioria dos grãos de quartzo, principalmente na fração areia, mostraram-se recobertos por finíssima camada de argilominerais ou matéria

orgânica. Tal fato corrobora com a idéia de que a superfície disponível para o contato com os metais pesados não se encontra no quartzo.

Em massa conhecida de caulinita adicionaram-se 100 mL de solução 1mg.L^{-1} de cloreto de mercúrio(II).

Para controle experimental, foram efetuadas leituras de pH das misturas especialmente no início e no final dos experimentos: a mistura foi agitada eventualmente. A fase líquida foi separada por centrifugação por 30 minutos e é necessário ressaltar que foram efetuados paralelamente experimentos em branco.

Com a finalidade de se observar a interferência da força iônica (I) neste experimento, tomou-se por base os valores determinados para as águas da região de estudo. Utilizou-se NaCl em diferentes concentrações para se obter valores calculados para I com 0,01mo, 0,1mo e 1mo.

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção da caulinita estão ilustrados na Tabela 6.1:

TABELA 6.1: RESULTADOS ANALÍTICOS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE HgCl_2 EM CAULINITA COM VARIAÇÃO DA FORÇA IÔNICA.

Solução de HgCl_2 (mg.L^{-1})	0,1	0,5	1,0
Valores calculados de I (mo)	Hg adsorvido (%)		
0,006 (média)	0	76	80
0,01	30	0	18
0,1	30	52	77
1	30	20	62

O equilíbrio dos íons metálicos na solução é afetado pela quantidade de sólidos presentes.

Quanto maior a concentração de Hg^{2+} para uma mesma quantidade de caulinita maior é a adsorção no mineral até que se atinja um limite máximo de adsorção.

T3357

A influência da força iônica (I) não mostrou uma tendência única. Para os valores de baixa concentração de mercúrio ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$) não houve alteração na adsorção quando da interferência de I (cerca de 30% de adsorção para todas as três diferentes forças iônicas nas amostras).

Para a concentração de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de mercúrio a adsorção foi maior quando da ausência de NaCl. Os resultados da adsorção foram alternados, sendo que não houve adsorção com 0,01 mo, e para os valores seguintes, 0,1 e 1 mo a adsorção decresceu.

A caulinita em contato com $\text{Hg}^{2+} 1 \text{ mg.L}^{-1}$ mostrou tendência parecida a da concentração de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$: maior adsorção para o mineral isento da participação de sal no sistema, pequena adsorção para 0,01 e tendência decrescente para os valores 0,1 e 1 mo. O gráfico na Figura 6.1 mostra as características de adsorção das soluções mercuriais nesse argilomineral.

FIGURA 6.1: GRÁFICO INDICANDO A ADSORÇÃO DE MERCÚRIO EM CAULINITA EM TRÊS DIFERENTES VALORES DE FORÇA IÔNICA: 0,01, 0,1 E 1mo.

O mecanismo de estabilidade dos compostos de mercúrio com cloreto ainda é de difícil explicação, fato evidenciado neste experimento, visto que a

mobilidade do mercúrio apresentou-se aleatória para as diferentes concentrações.

Devido a tendência do mercúrio em formar complexos quando em presença de Cl^- e mesmo sendo este íon notadamente abundante em ambientes costeiros, como é o caso do manguezal, determinou-se que se fizesse uso do $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ e de NaNO_3 para variações da força iônica, inclusive com gibbsita.

ADSORÇÃO EM PRODUTO ANÁLOGO À GIBBSITA E CAULINITA PURA COM SOLUÇÃO DE $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ E NaNO_3

O procedimento de adsorção foi o mesmo executado para o experimento com cloretos, no entanto foram utilizadas, de início, duas concentrações principais de mercúrio: 0,5 e 1 mg.L^{-1} em virtude do reconhecimento de que valores abaixo desta concentração mascaram a coloração e dificultam a sua determinação.

Os valores ensaiados para força iônica foram de 0,1 e 0,01 mo pois a utilização de NaNO_3 com concentração 1mo também causa efeitos indesejáveis quando da visualização da amostra final (turbidez na coloração final da solução extraída). A Tabela 6.2 ilustra os resultados obtidos para os ensaios de adsorção em gibbsita:

TABELA 6.2: RESULTADOS DA ADSORÇÃO DE Hg^{2+} EM PRODUTO ANÁLOGO À GIBBSITA COM VARIAÇÃO DE FORÇA IÔNICA.

Solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$		
(mg.L^{-1})	0,5	1,0
Valores calculados de I (mo)	Hg adsorvido (%)	
0,007 (média)	40	74
0,01	28	43
0,1	22	10

O nitrato de mercúrio puro apresentou as maiores porcentagens de adsorção na gibbsita em ambas as concentrações (0,5 e 1mg.L⁻¹). Com o aumento da concentração de sódio na mistura a porcentagem de mercúrio adsorvida decresceu também para ambos os casos. Isto indica que com o aumento da concentração de sal e da força iônica a gibbsita tem sua capacidade de adsorção com o mercúrio reduzida.

Com a finalidade de se observar mais detalhadamente os efeitos da adsorção frente a interferência da força iônica foram realizados ensaios para intervalos menores de concentração de NaNO₃.

Foi escolhida a solução mercurial de 0,5 mg.L⁻¹ em virtude da interferência na leitura em colorímetro quando da presença de sal e Hg²⁺ em concentrações relativamente altas (o efeito da turbidez e forte coloração como já comentado para os resultados da caulinita). A Tabela 6.3 abaixo ilustra os resultados:

TABELA 6.3: ADSORÇÃO DE SOLUÇÃO DE Hg²⁺ 0,5mg.L⁻¹ EM PRODUTOS ANÁLOGOS À GIBBSITA EM SEIS DIFERENTES FORÇAS IÔNICAS.

Valores calculados para I (mo)	Hg ²⁺ adsorvido (%)
0,01	26
0,02	40
0,04	30
0,06	24
0,08	24
0,1	54

Os resultados demonstram que a interferência das diferentes concentrações de nitrato de sódio não mostraram significativa diferença, sendo que as porcentagens adsorvidas variaram de 24 a 54% entre os valores que vão de 0,01mo até 0,08mo de força iônica .

Para a concentração de 0,02mo o resultado se mostrou anômalo e a maior concentração (0,1mo) apresentou a maior porcentagem de adsorção. Isto significa que a variação entre as concentrações abaixo de 0,1mo não são relevantes, possuindo todas elas o mesmo comportamento quando da interferência na adsorção com o mercúrio.

Uma vez detectado comportamentos distintos nos ensaios de adsorção com caulinita e gibbsita com diferentes soluções de mercúrio, procurou-se estabelecer uma concentração que pudesse ser estudada para aplicação em ensaios de adsorção com o material proveniente da área estudo.

Foram preparadas soluções de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ nas concentrações 0,01 e 0,1 mg.L^{-1} e, para análise de interferência da força iônica (I), a elas foi adicionado sal de NaNO_3 em concentrações que representassem I de 0,1 e 0,01mo. A Tabela 6.4 ilustra os resultados analíticos.

O tempo de contato foi estabelecido em 20 minutos e a concentração de sais presentes foi obtida através de cálculos teóricos de força iônica para sais de mercúrio e sódio.

Tabela 6.4: Adsorção de solução de mercúrio em caulinita e em produto análogo à gibbsita com adição de sal de NaNO_3 em diferentes valores de força iônica (I).

SOLUÇÃO DE Hg (mg.L^{-1})	VALORES calculados de (I) (mo)	ADSORÇÃO CAULINITA (%)	ADSORÇÃO GIBBSITA (%)
0,01	0,006	67	89
	0,01	50	66
	0,1	0	0
0,1	0,007	74	81
	0,01	25	32
	0,1	11	8

A adsorção de solução de mercúrio 0,01 mg.L^{-1} pura com a gibbsita foi bastante elevada. As porcentagens de adsorção decresceram para as

amostras 0,01 e 0,1mg com nitrato de sódio. O mesmo comportamento aconteceu com a caulinita para as mesmas condições de concentração.

Na adsorção de mercúrio 0,1mg.L⁻¹ puro com a caulinita houve uma adsorção bastante grande (74%) e ainda mais elevada no caso da gibbsita (81%).

De maneira geral pode se observar que com a introdução e aumento da concentração de Na⁺ e portanto com o aumento da força iônica, diminui a capacidade destes dois argilominerais em adsorver mercúrio para a concentração de 0,1mg.L⁻¹.

No caso da área de estudo, quando se calculou a força iônica para as águas coletadas, observou-se o oposto, que nas áreas onde havia maior força iônica, também crescia o aumento das porcentagens de mercúrio presentes. Isto provavelmente se deve ao fato da presença da matéria orgânica com elevado poder de adsorção, que também apresentou suas maiores quantidades nos locais onde a força iônica era maior.

ADSORÇÃO DE Hg²⁺ NOS SEDIMENTOS E LODOS DA REGIÃO DE ESTUDO

Com o objetivo de se conhecer o comportamento dos íons mercúrio em relação ao sedimento e lodo da região de estudo, foram efetuados experimentos em que esses materiais foram mantidos em contato com solução de Hg²⁺.

As amostras foram secas e peneiradas separando-se a fração granulométrica correspondente a silte/argila. Nos experimentos foram utilizados cerca de 1,0000g de material.

Os sedimentos e lodos são amostras representativas da região de mangue propriamente dita (S7 e L9), de locais afastados (S2 e L12) e de zona intermediária (S4 e L11).

Utilizaram-se soluções mercuriais com concentração 0,1 e 0,01mg.L⁻¹ de Hg²⁺ preparadas a partir de Hg(NO₃)₂, também empregadas nos ensaios de adsorção em minerais puros.

As amostras foram mantidas em contato com as soluções durante 20 minutos com agitação eventual. Após esse período a parte líquida foi recuperada por centrifugação e o teor de mercúrio analisado quimicamente.

Também efetuaram-se experiências com amostras de soluções obtidas após extrações de sedimentos e lodos da área de estudo sem qualquer adição de soluções mercuriais para que servissem de branco. Não se detectou mercúrio nessas amostras.

Os resultados obtidos para as amostras de sedimentos e lodos ensaiadas encontram-se na Tabela 6.5. No gráfico da Figura 6.2. tem-se a projeção do mercúrio adsorvido em função da concentração de solução mercurial adicionada de $0,1\text{mg.L}^{-1}$ e na Figura 6.3 os resultados para a concentração de $0,01\text{mg.L}^{-1}$ de Hg^{2+} .

Observa-se pelos resultados obtidos, como é de se esperar, que com o aumento da concentração de mercúrio tem-se o aumento da adsorção esperando-se, claro, um limite de saturação não determinado neste trabalho.

Experimentalmente constatou-se maior adsorção de Hg^{2+} nos sedimentos mais ricos em matéria orgânica e naqueles mais argilosos. Nos lodos tem-se maior adsorção nas amostras de materiais associados a área característica de mangue.

TABELA 6.5: ADSORÇÃO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS E LODOS USANDO $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ EM CONCENTRAÇÕES 0,01 E 0,1 mg.L^{-1} .

AMOSTRAS	Hg^{2+} ADICIONADO (mg.L^{-1})	
	0,1	0,01
	Hg^{2+} adsorvido	Hg^{2+} adsorvido
SEDIMENTOS	(%)	(%)
S2	5	3
S4	2	2
S7	10	4
LODOS		
L9	16	7
L11	2	4
L12	6	5

FIGURA 6.2: CORRELAÇÃO ENTRE % DE MERCÚRIO ADSORVIDO EM SEDIMENTO E LODO EM TRÊS TIPOS DIFERENTES DE AMBIENTE E SUBMETIDAS À ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM $Hg(NO_3)_2$ $0,1 mg.L^{-1}$.

FIGURA 6.3: MERCÚRIO ADSORVIDO (%) EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO E LODO SUBMETIDAS À ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM $Hg(NO_3)_2$ $0,01 mg.L^{-1}$.

7. CONCLUSÕES

A região de estudo está situada em uma área com interferência antrópica significativa, uma vez que está limitada pelo complexo industrial de Cubatão, pela área urbana, pelo Rio Cubatão onde são lançados efluentes, Rio Mogi onde são realizadas obras de aberturas de canais, além de estar próxima ao aterro sanitário da cidade.

As fontes difusas de emissão do mercúrio, como vazamentos na Baía de Santos, lançamento de efluentes no Rio Cubatão etc. são dificilmente individualizáveis, tornando imprópria a tomada de conclusões sobre a origem do mercúrio. Características do meio físico, como por exemplo a vegetação raquítica e existência de espécies invasoras, indicam degradação local.

Os terrenos locais são sedimentos arenosos e areno-siltosos com grande quantidade de matéria orgânica. A assembléia mineralógica é composta na maioria por quartzo, micas e fragmentos siltico-argilosos, associáveis aos gnaisses do Complexo Costeiro. Trata-se de sedimentos com grande concentração de finos, indicando fluxos unidirecionais, com interferência principalmente fluvial.

A presença de matéria orgânica e pirita imprimem um ambiente redutor aos sistemas estudados, com possibilidade do mercúrio encontrar-se estável sob a forma aquosa (Hg_{aq}) e/ou como sulfeto (HgS). A projeção em diagrama $\text{pH}=\text{f}(\text{Eh})$, para o sistema Hg-O-H-S-Cl , mostra o $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ como a forma mais estável, o que lhe confere baixa capacidade de adsorção e significativa mobilidade. Se de um lado a formação de íons complexos entre Hg^{2+} e principalmente Cl^- propicia alta mobilidade, de outro, essas cargas podem ser fator de adsorção por partículas componentes do mangue. Cabe ressaltar ainda pelo diagrama, que com variações mínimas na concentração do mercúrio, pode-se atingir o campo de estabilidade do HgS .

Os resultados analíticos para sólidos distinguem os sedimentos do manguezal de lodos provenientes das margens do Rio Cubatão. O mercúrio apresenta concentrações e mobilidade diferenciadas para cada um desses sistemas.

As partículas com tamanhos coloidais associadas aos argilominerais, predominantemente caulinita e gibbsita, encontram-se carregadas negativamente (ΔpH maior que zero) o que propicia adsorção de íons metálicos.

A maior adsorção do mercúrio está associada ao aumento dos teores de compostos (óxidos e hidróxidos) de ferro, alumínio e manganês e matéria orgânica nos sedimentos. Neles, os teores de sódio e potássio, bastante elevados, contribuem significativamente para a elevação da força iônica local, agindo de forma a promover a mobilização do mercúrio, o que foi comprovado experimentalmente..

A saturação em água nos lodos é o veículo e o componente que mais influi na mobilidade do mercúrio, quando comparados com sedimentos.

Os ensaios de adsorção de mercúrio realizados com caulinita, produto análogo à gibbsita, bem como sedimentos e lodos indicaram que ela é mais elevada quanto maior a concentração da solução mercurial e que diminui com o aumento da força iônica.

Nos sedimentos o mercúrio acha-se associado a matéria orgânica e pouca influência têm os óxido-hidróxidos presentes. Os eletrólitos contribuem notadamente para sua mobilização nos locais sujeitos às variações da maré.

Nos lodos não se observou a influência da força iônica e matéria orgânica, sendo a importância dos óxidos-hidróxidos bastante evidenciada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABATE, G. (1998). *Isolamento, purificação e estudos de complexação de substâncias húmicas*. São Paulo, 106p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- AIR & WASTE MANAGEMENT ASSOCIATION (1993). *Mercury, Batteries and MSW*. Colorado. U.S.A.. 12p. In: 86th Annual Meeting & Exhibition. National Electrical Manufacturers Association.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ÁLCALIS E CLORO DERIVADOS – ABICLOR (1999). *Anuário Estatístico*. São Paulo. 32p.
- ALBERT (1985), A. L. *Curso básico de toxicologia ambiental*. Centro Pan-americano de Ecología Humana y Salud. São Paulo. 371p.
- ADRIANO, D.C. (1986). *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Ed. Springer- Verlag. New York. U.S.A. 327p.
- ALEXANDRE, G. A. L. (1995). *Contribuição ao estudo do comportamento geoquímico do As, Cu, Pb e Zn, originários de pesticidas agrícolas, nas zonas não saturada e saturada em área urbana e agrícola do município de Louveira (SP)*. São Paulo. 157p. Tese - Doutorado. Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo.
- ALLOWAY, B.J. (1995). *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic and Professional, 2ed., 363p.
- AMARANTE, A. (1997). *Comportamento geoquímico de metais pesados em sedimentos argilosos da Bacia de São Paulo, Suzano - SP*. São Paulo. 159p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências/ Universidade de São Paulo.

- ARMSTRONG F.A.J. E HAMILTON A. L. (1995) *Pathways of mercury in a polluted Northwester Ontario Lake*. Ann Arbor, Michiggan. In: Trace Metals and Metal- Organic Interactions in Natural Waters. Ed. Singer P.C. Ann Arbor Science.
- BAKA, K.A.; SERALATHAN, P. (1999). *Instertitil water and hydrochemistry of a mangrove forest and adjoining water system, southwest coast of India*. In: International Journal Geochemistry. Environmental Geology. v 38. nº 1. Junho/99.
- BARROCAS, P. R. G.; WASSERMAN, J.C. (1995). *O mercúrio na Baía de Guanabara: uma revisão histórica*. In Geochimica Brasiliensis. v 9. nº 2. Julho/1995. 115-127p.
- BEZERRA, J.F.M. (1990). *Estimativas de cargas de mercúrio liberadas para o meio ambiente por atividades industriais- caracterização das fontes*. In S. Hacon, L.D. Lacerda, W.C.Pfeiffer, D. Carvalho (eds.). Seminário Nacional Riscos e Consequências do Uso do Mercúrio. p 91-109. Rio de Janeiro.
- BIESTER, H.; GOSAR, M.; MÜLLER, G. (1999). *Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine*. In: Journal of Geochemical Exploration. V 65. 195-204p.
- BLUME, H.P. & BRUMMER, G. (1991). *Predition of heavy metal behavior in soil by means of simpletest*. Ecotoxicol Environ Safety, 22 p.164-174.
- BRICHTA, A. (1977). *A sedimentação na foz do rio Paraguaçu, Bahia*. Dissertação (Mestrado). Bahia. Universidade Federal da Bahia.
- BROOKINS, D.G. (1988). *Eh - pH Diagrams for Geochemistry*. Spring Verlag. U.S.A.
- BUFLLE, J. (1990). *Complexation Reactions in Aquatic Systems; Na Analytical Approach*. Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry. New York.

CASARINI, D.C.P.C. (2000). *Proposta de Valores Orientadores para o Estado de São Paulo*. Anais do II Seminário Internacional sobre Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas. Ed. SMA/ CETESB/ Governo do Estado. São Paulo.

CETEM- Centro de Tecnologia Mineral (1989). *Projeto Poconé*. Relatório Anual. 210p. Rio de Janeiro.

CETESB (1981). *Estudo de mercúrio nas águas e estuários do rio Botafogo, Pernambuco*. Fase 1- Estudo Preliminar. 32p. São Paulo.

CETESB (1983). *Baixada Santista: Estudo dos Manguezais*. São Paulo

CETESB (1983). *Estudo dos Manguezais da Baixada Santista*. Relatório final. São Paulo.

CETESB (1984). *Avaliação toxicológica da exposição da população infantil de Cubatão a poluentes químicos do meio ambiente*. V 1. P. 63-94. São Paulo.

CETESB (1985). *Baixada Santista: Carta do Meio Ambiente e de Sua Dinâmica*. 33p. São Paulo.

CETESB (1986). *Avaliação da contaminação por metais pesados e pesticidas organoclorados na água, ictiofauna e outros organismos aquáticos do complexo estuarino lagunar de Iguape- Cananéia*. São Paulo.

CETESB (1988). *Estudo dos manguezais da Baixada Santista*. Relatório final. Projeto 1.10.02. São Paulo.

CETESB (1991). *Avaliação do Estado de Degradação dos Ecossistemas da Baixada Santista*. São Paulo.

- CETESB (1994). *Compilação de Padrões Ambientais. Diretoria de Normas e Padrões Ambientais*. São Paulo.
- CETESB (1997). *Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. Relatório parcial. São Paulo.
- CETESB (1998). *Mapeamento dos ecossistemas costeiros do Estado de São Paulo*. (Coord. Lamparelli, C.C.; Moura, D.O). Ed. Páginas & Letras. 108p. São Paulo.
- CUNHA, R.C.A. (1997) *Avaliação de risco em áreas contaminadas por fontes industriais desativadas – estudo de caso*. Tese de doutoramento. Instituto de Geociências/ USP. São Paulo.
- DJOLIDO, J. & BEST, G. A. (1993) *Chemistry of water and water pollution*. Ellis Horwood Limited. British Library. 362 p.
- DREVER, J.I. (1988). *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall. New Jersey.
- EICHHOLZ, G.G., PETELKA, F., KURY, R.L. (1988) *Migration of elemental mercury through soil from simulated burial sites*. In Water Resource. pp 15- 20. Vol.1. Nº 1. Grã Bretanha.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (1972) *Water Quality criteria*. Washington, USA, 256 p.
- ENZWEILER, J. (1991) *Coagulação mútua de ouro coloidal com óxidos de ferro*. São Paulo, 95 p. (Tese-Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

- EYSINK, G.G.J.;PÁDUA, H.B.; BERTOLETTI, S.A.E.P.; MARTINS, M.C.; PEREIRA, D.N. (1988). *Metais pesados no Vale da Ribeira e em Iguape Cananéia*. In Ambiente. v 2. p 6- 13.
- EYSINK, G.G.J.;PÁDUA, H.B.; MARTINS, M.C. (1988). *Presença de mercúrio no ambiente*. In: Ambiente, V.2. nº 1. p.43-50. São Paulo.
- FERREIRA, R.C.H. & APPEL, L.E. (1991). *Fontes e usos do mercúrio no Brasil*. CETEM/ CNPq. Rio de Janeiro.
- FERRI, M.G.; CUNHA, A. B.; REALE,M.;LACAZ,C.S.;BORZANI,W. (1965). A Baixada Santista - Aspectos Geográficos. *Cubatão e Suas Indústrias*. v 4. EDUSP. São Paulo.
- FETTER, C.W. (1993). *Contaminant Hidrogeology*. Ed McMillan Pub. Co. New York. 458p.
- FÖRSTNER,U. & WITTMAN, G.T.W. (1979). *Metal pollution in the Aquatic Environment*. Springer Verlag. Berlin. 48p.
- FÚLFARO, V.J.; PONÇANO, W.L. (1976). *Sedimentação atual do estuário e baía de Santos: um modelo geológico aplicado a projetos de expansão da zona portuária*. Rio de Janeiro. In: Anais do Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia. v.2. p 67-90.
- FÚLFARO, V.J.; PONÇANO, W.L.; GIMENEZ, A F.(1976). *Sobre o significado dos depósitos argilosos do estuário santista: contribuição ao estabelecimento de um modelo de sedimentação da área de interesse ao porto*. Rio de Janeiro. In: Anais do Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia. v.2. p 141-150.
- GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. (1965). *Solutions, Mineral and Equilibria*. U.S.A.

- GOMES, C. B. (1984). *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*. São Paulo. Edgar Blücher. 218p.
- GONÇALVES, C. (1997) *Aplicação do método de ativação neutrônica a determinação de mercúrio total e outros elementos de interesse em amostras de solo e sedimento da Serra do Navio, Amapá*. Dissertação de mestrado. IPEN. São Paulo.
- HEM, J.D. (1973) *Chemical behavior of mercury in aqueous media*. U.S. Geological Survey Professional Paper, 713p, p19-28.
- HUNTER, K. A. (1990). *Kinetics and mechanisms of iron colloid aggregation in estuaries*. In *Surface and Colloid Chemistry in Natural Waters and Water Treatment*. Ed Beckett. New York.
- HYPOLITO, R., ANDRADE, S.; CARDENETE R.S.; BALBINO, M. (1998). Processo de recuperação de mercúrio em amálgama de ouro. São Paulo. In: Patente de Invenção P.I. UM 6902734-0. Classificação Internacional: C22343/00.
- HYPOLITO R., CAMPOS, V. E MARQUES J.F (1999) *Obtenção de produtos análogos a goethita e gibbsita*. (no prelo). 16p. Anais da Acad. Brasileira de Ciências.
- JOLY, A. B. (1991). *Botânica – Introdução à Taxonomia Vegetal*. São Paulo. Companhia Editora Nacional. 777p.
- KABATA- PENDIAS, A. & PENDIAS, H. (1984). *Trace elements in soils and plants*. Flórida, Boca Raton. 315 p.
- KAISER, R. & G. TÖLG, G. (1980a). *Handbook of environmental chemistry..* Parte A. New York. Springer Verlag. v 3.

- KAISER, R. & G. TÖLG, G. (1980b). *Mercury in antropogenic compounds*. Berlim. Spring-Verlag. p 1-58.
- KOTHNY,E.L. (1973) *The three phase equilibrium of mercury in the nature*. Advance in Chemistry Series,123p, p49-80.
- LACERDA, L.D. (1983). *Aplicação da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na baía de Sepetiba, RJ*. Rio de Janeiro. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- LACERDA, L.D. (1990). *Distribuição e comportamento do mercúrio no ambiente amazônico*. In S. Hacon, L.D. Lacerda, W.C.Pfeiffer, D. Carvalho (eds.). *Seminário Nacional Riscos e Consequências do Uso do Mercúrio*. Rio de Janeiro. p 80-90.
- LACERDA, L. D. & SOLOMONS, W. (1992) *Mercúrio na Amazônia- Uma bomba relógio química?* Série Tecnologia Ambiental. CETEM/ CNPq. Rio de Janeiro. 78p.
- LIMA, M.R. de; MELO, M.S. de; COIMBRA, A M. (1991). *Palinologia de Sedimentos da Bacia de São Paulo, Terciário do Estado de São Paulo, Brasil*. In *Revista do Instituto Geológico*. São Paulo. Nº 1 e 2.
- LINDQVIST,O.;RHODE,H. (1985). *Atmospheric mercury: a review*. Ed. Tellus, v37B. 67p.
- LORING, D.H. (1975). *Mercury in sediments of the Gulf of St. Lawrence*. Can. J. Earth Sciences. Canadá. v 12. p1219- 1237.
- MANGE, M.A; MAURER, H.F.W. (1992). *Heavy Minerals in Colour*. Chapman & Hall. Londres. 147 p.

- MASSAD, F. (1999). *Baixada Santista: Implicações da História Geológica no Projeto de Fundações*. São Paulo. Solos e Rochas: Revista Latino-Americana de Geotecnia. v22. nº1. p3-49.
- MASTER, H.B. (1989). *Mining Annual Review*, C85- C87.
- McBRIDE, M.B. (1989). *Reactions Controlling Heavy Metal Solubility in Soils*. Advances in Soil Science. Springer- Verlag. New York, U.S.A. V 10 p 1-56.
- MEILI, M. (1991) *The coupling of mercury and organic matter in the biogeochemical cycle- towards a mechanistic model for the boreal forest zone*. Water Air, Soil Pollution, 56, p333-347.
- MELAMED,R; VILLAS BÔAS, R.C.; GONÇALVES, G.O.; PAIVA, E.C. (1997). *Mechanisms of physic-chemical interaction of mercury with river sediments from a gold mining region in Brazil: relative mobility of mercury species*. Journal of Geochemical Exploration. v58. p119-124.
- MENEZES, G.V. (1999). *Recuperação de manguezais da Baixada Santista, Estado de São Paulo, Brasil*. Tese de doutoramento. No prelo. São Paulo
- MONIZ, A C. (1972). *Elementos de Pedologia*. Ed. Universidade de São Paulo- Ed. Polígono. São Paulo, 459p.
- NAVARRA, C.T.; FURTADO, V.V.; EICHLER, B.B.; PRADO, O. R. (1980). *Distribuição da matéria orgânica nos sedimentos marinhos costeiros e nos solos hidromórficos da orla litorânea do Estado de São Paulo*. São Paulo. Boletim do Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo, v 29 (2), p267-270.
- NIAGRU, J.O. (1979). *The biogeochemistry of mercury in the environment*. Niagru, J.O Elsevier/ North- Holland Biomedical Press. Amsterdam.

- NIAGRU, J.O.(1990). *Global metal pollution poisoning the biosphere?* Environment. nº 32. p 7- 33.
- NIAGRU, J.O.;PACYNA, J.M. (1988). *Quantitative assessment of wordwild contamination of air, waters and soils by trace metals.* Nature. v333. nº 12. p 134-139.
- OBUKHOVSKAYA, T.D. (1982). *Mercury sorption by soil minerals.* Traduzido de Pochvovedeniy. Soviet Soil Science. Scripta Publishing. U.S.A. v14 (3). p 49-55.
- OSSANI, J. (1979). *Efeitos dos metais pesados na saúde.* Seminário sobre poluição por metais pesados, nº1. Brasília.
- PIIKIVI, L. E HANNINEN, H. (1989) *Subjective Symptoms and psychological performance of chlorine- alkali workers.* Journal Work Environmental Health. Scand. v 15. p 69- 74.
- PORTO, R.L.;BRANCO, S.M.; CLEARY, R.; COIMBRA, R.M.; EIGER, S.; DE LUCA, S.J.; NOGUEIRA, V.Q.P.; PORTO, M.F.A. (1991). *Hidrologia Ambiental.* São Paulo. Coleção da Associação Brasileira de Recursos Hídricos). Edusp. v3.
- PRITCHARD, D.W. (1967). *Observations of circulation in Coastal Plain Estuaries.* Washington. Lauff, G.H. Ed. Estuaries, AAAS Publication. Nº 83. p 37-44.
- QUEIROZ, A F.S. (1992). *Mangroves de La Baia de Todos os Santos-Salvador- Bahia- Bresil: Ses caracteritiques et L'influence anthropique sus sa geochimie.* Strasbourg.Tese (Doutorado) . Université Louis Pasteur.
- REBOUÇAS, A. M. (1996) *Contribuição ao estudo do comportamento do cromo na zona não saturada e saturada.* São Paulo. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo.

- REEDER, S.W.; DEMAYO, A.; TAYLOR, M.C. (1979). *Mercury. Guidelines for surface water quality inorganic chemical substances*. Ottawa, Environment Canada. 15p.
- ROSS, J.L.S.; MOROZ, I.C. (1997). *Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo*. Laboratório de Geomorfologia. Depto de Geografia- FFLCH- USP/ Laboratório de Geologia Aplicada- IPT- FAPESP- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo- Mapas e Relatório. (Escala 1:500.000).
- SANTOS, E.O (1965). *Características Climáticas*. In: AZEVEDO, A (Coord.). A Baixada Santista – Aspectos Geográficos I. As bases físicas. EDUSP. São Paulo. p 95-150.
- SÃO PAULO (Estado). Instituto Geográfico e Cartográfico. *Folha Topográfica Cubatão*. São Paulo, IGC., 1987. (Escala 1: 10.000).
- SÃO PAULO (Estado). *Levantamento Aerofotogramétrico 03/94*. Faixa 17, nº 4. Empresa Base S.A. 1994. (Escala 1: 25.000).
- SCHLÜTER, K.. (2000). *Review evaporation of mercury from soils. Aun integration and synthesis of current knowledge*. In International Journal of Geoscience. Environmental Geology. v39. nº 3-4. Janeiro/2000.
- SCHROEDER, W.H. & SCHNEEBERGER, D.R. (1996) *High-temporal-resolution measurements of total gaseous mercury in air at Alert, Northwest Territories, Canada*. Hamburg. In: Fourth International Conference on Mercury as a Global Pollutant. Book of abstracts. GKSS- Forschungszentrum Geesthatch & Oak Ridge National laboratory. 128p.
- SCHULZE, D. G. & SCHWERTMANN, U. (1984) *The influence of aluminum on iron oxides, properties of Al-substituted goethites*. *Clay Minerals*, nº 19. p521-539.

- SHIMIDIT, G. (1988). *Manguezal de Cananéia, concentração dos elementos em C, N, Ca, PO₄, Mn, Fe e cinzas em folhas do mangue e sua correlação com a taxa de decomposição e salinidade*. São Paulo. Tese (Doutorado). Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo.
- SILVA, A. P. (1996). *Mercúrio em Ambientes Aquáticos de Poconé, MT*. São Paulo. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo.
- SILVEIRA, E. G.(1998). *Mobilização do mercúrio e outros elementos no Rio Madeira (RO) entre as cachoeiras de Teotônio e Santo Antônio*. Rio Claro. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências- Universidade Estadual de São Paulo.
- SPOSITO, G (1984). *The Surface Chemistry of Soils*. U.S.A Ed Universidade Oxford.
- STEVENSON, F.J. (1992). *Humus Chemistry; Genesis, Composition, Reaction*. New York. Ed John Wiley & Sons.
- STUMM, W. ; MORGAN, J.J. (1981). *Aquatic Chemistry*. New York. 2ed. Ed. John Wiley, 780p.
- SUGUIO, K. & KUTNER, A. S. (1969). *Estudos dos Sedimentos do rio Cubatão*. Bol. Da Sociedade Brasileira de Geologia. v8. Nº 1. p57- 78.
- SUGUIO, k. (1973). *Introdução à Sedimentologia*. Ed. Edgar Blücher. Ed Universidade de São Paulo. 500p.
- SUGUIO, K.; MARTIN, L. (1978). *Formações Quaternárias Marinhas do Litoral Paulista e Sul Fluminense*. São Paulo. In: International Symposium on Coastal Evolution in the Quaternary.Publicação especial nº 1. p11-18.

SZIKSZAY, M.; CONSONI, A.J.; GUIGUER, N; HASSUDA, S.; KIMMELMANN, A.A.; PARISOT, E.; SGAMBATO, F.; YOSHINAGA, S. (1995) *Instalação de uma estação experimental para estudo da dinâmica e da evolução da composição química da água na zona não saturada*. São Paulo. Revista Águas Subterrâneas- ABAS. Nº 10. p5-20.

TAN, K. H. (1982) *Principles of soil chemistry*. New York, Marcel Dekker. 267p.

TARDY, Y. & NAHON, D. (1985) *Geochemistry of laterites, stability of Al-Goethite, Al-hematite and Fe³⁺-kaolinite in bauxites and ferricretes. Na approach to the mechanism of concretion formation*. In: American Journal os Science, 285: p865-903.

TODD, D.K. (1959). *Hidrologia de Águas subterrâneas*. São Paulo. Ed. Edgar Blücher. 319p.

U.S.EPA UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.(1995a). *Integrated Risk and U.S. EPA Regulatory Information. Office of Research and Development. Environment Criteria and Assessment Office*, Cincinnati.

VARGAS-BOLDRINI, C.; NAVAS-PEREIRA, D. (1987). *Metais pesados na Baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente*. Bioacumulação. In Ambiente. v1. nº 3. p118-127.

VASCONCELOS N.V.; ABREU, R.M. (1987). *Situação do controle da poluição em Cubatão*. In Ambiente. v1. nº 3. p128-131.

WILKEN, R.D.; HINTELMANN, H. (1990). *Analysis of mercury- species in sediments*. In: Metal Specification in the Environment, NATO ASI Series, Ed. J.A.C. Broekaert, S. Gücer and F. Adams. v.G23. p339-359.

WOOD, J.M. (1971). *Environmental pollution by mercury*. Advances Environmental Science Technology. v2. p. 39- 56.

YUAN, J.; MURRAY, H. H. (1997). *The importance of crystal morphology on the viscosity of concentrated suspensions of kaolins*. In: Applied Clay Science. N° 12. p 209- 219.