UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**COMPORTAMENTO DOS ÍONS CHUMBO, COBRE, NÍQUEL
E ZINCO EM ÁREA DE MANGUEZAL ASSOCIADO A
ANTIGO LIXÃO NO MUNICÍPIO DE SANTOS - SP.**

Janaina Mara Fortunato

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e
Hidrogeologia

SÃO PAULO
2009

FORTUNATO, Janaina Mara

Comportamento dos Íons Chumbo, Cobre, Níquel e Zinco em
Área de Manguezal Associado A Antigo Lixão no Município
de Santos - SP. / Janaina Mara Fortunato. – São Paulo,
2009.

64 p.:il.

Dissertação de Mestrado: IGc/USP
Orient.: Prof. Dr. Raphael Hypolito

1. Metais pesados. 2. Manguezal. 3. Lixão.

**Dedico este trabalho as pessoas
mais importantes da minha vida:
meus pais Sonia e Wilson.**

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Raphael Hypolito pela orientação, paciência e disposição em dividir o seu vasto conhecimento e experiência.

Ao Prof. Dr. Teodoro Isnard Ribeiro de Almeida pelo apoio nos momentos de dificuldade.

Ao departamento de Pós-Graduação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo pela infraestrutura colocada a disposição.

Ao Promotor do Ministério Público Dr. Daury de Paula Junior e Élio Lopes pelo ajuda cedida.

As funcionárias Lúcia Helena da Silva e Gisele do Centro de Pesquisas de águas Subterrâneas – CEPAS, ao técnico Paulo Ernesto Mori do laboratório de Fluorescência de Raios X, ao técnico Flávio do laboratório de Difração de Raios X, ao técnico Zé Paulo do laboratório de Preparação de Amostras.

Às funcionárias Ana Paula Cabanal e Magali P. F. Rizzo da secretaria de Pós-Graduação do Instituto de Geociências, pela atenção prestada até o momento da realização deste trabalho.

Às bibliotecárias Érica e Brenda pela dedicação e carinho demonstrado;

À maravilhosa equipe do Laboratório de Hidrogeoquímica III Claudia, Sibeles, Marisa, Silvia, Daniela, Mariana, Rejane e Robercal pela paciência, carinho, atenção e disposição em ajudar.

A Ana Claudia Néri eterna “chefinha” e responsável por eu estar aqui hoje.

Aos meus pais Sonia e Wilson, exemplos de força e caráter, por todos os anos de estudos que me possibilitaram e à minha irmã Juliana pela paciência e incentivo.

À Deus, por tudo.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vii
Resumo	ix
Abstract	x
1 Introdução.....	1
2 Síntese Bibliográfica.....	3
2.1 Resíduos Sólidos.....	3
2.2 Manguezais	6
2.3 Íons Metálicos de Interesse	9
3 Caracterização da Área de Estudo	16
3.1 Localização e Acesso à área	16
3.2 Clima.....	17
3.3 Vegetação.....	17
3.4 Aspecto Hidrogeológico	21
3.5 Geomorfologia	21
3.6 Geologia	22
4 Objetivos.....	26
5 Materiais e Métodos.....	27
5.1 Trabalho de Campo	27
5.2 Trabalhos Laboratoriais.....	32
6 Resultados.....	34
6.1 Solo.....	34
6.2 Águas.....	48
7 Conclusão.....	56
8 Referências Bibliográficas	57

Lista de Figuras

Figura 3.1 Localização da área de estudos localizada entre o Canal Piaçaguera e o Rio Saboó.	16
Figura 3.2 (a) a (e) Seqüência de fotos indicando a disposição de resíduos sólidos na área de estudo de 1977 a 2001 e sua aparente diminuição devido à cobertura vegetal.	18-20
Figura 3.3 Estágios da Formação das Planícies Costeiras do Estado de São Paulo.	22
Figura 3.4 Ilustração da deposição de sedimentos na Baixada Santista.	24
Figura 5.1 Representação esquemática da área de estudos indicando os poços de monitoramento (P1 a P4); pontos de amostragens de solos (S1a S5); águas subterrâneas (A1 a A4), superficiais do Rio Saboó (R) e do Canal Piaçaguera (M); Chorume (CH1 a CH3); sedimento da Canaleta (L1)e lodo da Lagoa de Chorume (L2).....	28
Figura 5.2 Poço utilizado para coleta da amostra de água.	29
Figura 5.3 (a) Perfuração do poço P3 (b) coleta da amostra S3.	29
Figura 5.4 Coleta de água com bailer no poço P1.	30
Figura 5.5 Coleta de água superficial no Canal Piaçaguera.	30
Figura 5.6 Leitura do potencial de oxi-redução (Eh) em amostra de água subterrânea.	31
Figura 5.7 Coleta de sedimento na canaleta de escoamento L1.	31
Figura 5.8 Vista da Lagoa de Chorume formada na área do aterro.	32
Figura 6.1 Gráfico representativo que indica Aumento da adsorção com diminuição do tamanho da partícula.	34

Figura 6.2 Projeção dos dados granulométricos das amostras de solo/sedimento (S1 a S5) da área de estudo em Diagrama Triangular de SHEPARD (1954).	35
Figura 6.3 Difrátogramas das amostras de solo/sedimento S1, S2, S3, S4 e S5.	39-41
Figura 6.4 Gráfico representativo dos teores de chumbo nas amostras de solo/sedimento da área.	46
Figura 6.5 Gráfico representativo dos teores de níquel nas amostras de solo/sedimento da área.	46
Figura 6.6 Gráfico representativo dos teores de cobre nas amostras de solo/sedimento da área.	47
Figura 6.7 Gráfico representativo dos teores de zinco nas amostras de solo/sedimento da área.	47
Figura 6.8 Concentração da soma de Na^+ e K^+ em águas subterrâneas em função da distância do mar.	50
Figura 6.9 Diagrama da concentração de chumbo em função dos valores de pH.	50
Figura 6.10 Diagrama da concentração de zinco em função dos valores de pH.	51
Figura 6.11 Diagramas de $\text{pH}=\text{f}(\text{Eh})$ de compostos de zinco (a), cobre (b) e chumbo (c) e (d) a 25oC e 1 atm com projeção dos valores de águas subterrâneas e superficiais.	53-54

Lista de Tabelas

Tabela 6.1	Dados granulométricos das amostras de solo/sedimento da área de estudos.	35
Tabela 6.2	Resultados da Concentração de Bases e CTC (mmolc kg^{-1}) das amostras de solo/sedimento da área de estudo.	36
Tabela 6.3	Resultados de pH dos solos associado aos poços de monitoramento P1 a P4.	37
Tabela 6.4	Teor de matéria orgânica nas amostras de solo/sedimento.	38
Tabela 6.5	Resultados analíticos dos elementos maiores (a) e traços (b) determinados por Fluorescência de Raios X em amostras de solo/sedimento.	42
Tabela 6.6	Resultados analíticos dos elementos maiores (c) e traços (d) realizados por Fluorescência de Raios X nas amostras de lodo.	43
Tabela 6.7	Resultados analíticos das extrações de íons metálicos dos solos com água (mg kg^{-1}).	44
Tabela 6.8	Resultado das extrações com água de íons metálicos do lodo da Lagoa de chorume e da canaletta de escoamento (mg kg^{-1}).	44
Tabela 6.9	Resultado das Extrações totais de solo com HNO_3 (8M) (mg kg^{-1}). Em vermelho os valores superiores aos Valores Orientadores de Qualidade CETESB (2005).	45
Tabela 6.10	Análises químicas das extrações totais em solução nítrica (8M) das amostras de lodo em mg kg^{-1}	45
Tabela 6.11	Parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas medidos em campo.	48
Tabela 6.12	Análises químicas das águas subterrâneas.	49
Tabela 6.13	Parâmetros físico-químicos das águas superficiais Rio Saboó e do mar (Canal Piaçaguera).	51

Tabela 6.14	Resultados das análises químicas das águas superficiais (mg dm ⁻³).	52
Tabela 6.15	Parâmetros físico-químicos das amostras de chorume.	55
Tabela 6.16	Análises químicas das amostras de chorume.	55

Resumo

Um dos maiores problemas enfrentados pelas grandes cidades tem sido o gerenciamento de seus resíduos sólidos, principalmente no que tange seu descarte. Condições inadequadas de disposição desses resíduos causam inúmeros danos ao meio ambiente.

Em cidades litorâneas é bastante comum a utilização dos manguezais como locais de disposição do lixo, resultando em sua degradação parcial ou mesmo total, levando muitas vezes ao desaparecimento desses ecossistemas.

Durante mais de 50 anos a área de manguezal estudada neste trabalho serviu como local de descarte de resíduos provenientes das diversas atividades portuárias sendo utilizada como lixão e mesmo como aterro.

Com o objetivo de estudar o comportamento geoquímico de íons de metais pesados chumbo, zinco, cobre e níquel foram analisados e estudados os atributos do solo/sedimento e as águas subterrâneas e superficiais do mar e do Rio Saboó, compartimentos próximos a área de estudos. Através de extrações parciais constatou-se que esses íons encontram-se acima dos valores de Referência de Qualidade da CETESB.

O elevado teor de matéria orgânica, característico em área de manguezal, assim como a presença de minerais como illita, de elevado poder adsorativo, foram os principais responsáveis pela fixação iônica apesar das características texturais areno siltosa da área.

A presença de íons de metais pesados nas águas subterrâneas e superficiais acima dos Padrões de Referência se deve ao contato do solo/sedimento com soluções com elevados valores de força iônica.

Análises químicas do chorume, produto da percolação do antigo lixão, indicaram a presença de Pb em quantidades mais elevadas devido, principalmente, ao fenômeno de complexação com a matéria orgânica.

Abstract

One of the biggest problems big cities are facing is how to manage its solid wastes, especially when we are talking about its disposal. Inadequate condition of its disposal causes many damages to environment.

In coast cities are very common the use of mangroves as garbage disposal resulting in its partial or total degradation leading, many times, to ecosystems disappearances.

For over 50 years the mangrove site studied in this project was the place of residual disposal from several harbor activities been used as landfill.

With the aim to study the geochemistry behavior of ions of heavy metals, such as lead, zinc, copper and nickel, were analysed and studied the attributes of soil/sediment, groundwater and surface water from Saboó river, compartment close to the study field.

Through partial extraction was proved that these ions were found above the values from Quality References of CETESB.

High content of organic matter, characteristic in mangroves sites, just like the presence of minerals such as illite, which is very adsorptive, were the main responsible from ionic fixation despite the sandy-silty grains size characteristics of the area.

The presence of ions in groundwater and superficial waters above the Reference Standards is due to the contact of soil/sediment with solutions with high values of ionic force.

Chemistry analysis of leachate, percolation's product of the former landfill, indicated the presence only of Pb in high amount because of complexation phenomenon with the organic matter.

1 Introdução

Regiões litorâneas costumam ser atrativas para implantação de atividades industriais, portuárias e turísticas. Localizada na região central do litoral paulista, a Baixada Santista faz parte do principal pólo industrial e consumidor do país (SILVA *et al.*, 1994). A partir do século XX, esta Região passou por grandes transformações nos setores econômicos e sociais, além de modificações paisagísticas e da qualidade ambiental (CETESB, 1998).

As zonas costeiras apresentam ambientes frágeis que, em função do crescimento econômico e populacional são, parcial ou totalmente degradados (FERREIRA, 2002).

No caso específico dos manguezais, estes ambientes têm sido por muito tempo vistos como áreas residuárias, sendo empregados como lixões e destino final de esgotos urbanos e também como depósitos ilegais de lixo causando perda de grandes e significativas áreas de florestas de mangue (FIRME, 2003).

O aumento na quantidade e variedade dos resíduos sólidos, gerados a partir da produção e consumo não sustentáveis, constitui-se em um dos maiores problemas da sociedade atual.

Este estudo foi desenvolvido em uma área de manguezal completamente degradada de 500 000 m² localizada no Município de Santos, dentro dos limites do Porto Organizado.

Nos últimos 50 anos a área foi utilizada, como local de disposição de resíduos sólidos oriundos de atividades relacionadas às operações do Porto de Santos implicando na remoção de grande parte da cobertura vegetal original (mangue, restinga e floresta de planície litorânea).

A partir de 2001 os resíduos, que antes eram descartados a céu aberto, passaram ser aterrados de maneira inadequada (aterro controlado). Grande parte do solo local passou a ser constituído por misturas com camadas de resíduos, principalmente entulhos e solo de aterro com características de manguezais.

A área não possui infraestrutura para coleta e tratamento de gases e chorume formados no local, dando origem inclusive a uma “Lagoa de Chorume” formada por

líquidos decorrentes da decomposição do lixo descartado e seu escoamento para áreas mais baixas.

Uma tentativa frustrada de tratamento do chorume pode ser vista através da construção de uma canaleta que coletava parte do material líquido que escoava para o lado esquerdo da área. Esta canaleta desembocava em uma caixa a qual bombearia o líquido coletado para um compartimento no qual o líquido seria evaporado.

Trabalhos prévios relacionados com amostras de solo e água subterrânea detectaram presença de íons contaminantes, especialmente metais pesados que se encontram amplamente distribuídos na área.

Como se sabe, o comportamento iônico relacionado aos fenômenos de sorção (adsorção e absorção) é fortemente influenciado pela presença de íons em concentrações elevadas, desta forma, especial atenção será dispensada às análises químicas para estabelecer a influência da força iônica (atividade) na disponibilidade de íons de metais pesados nos ambientes de água doce e salgada.

O estudo do comportamento iônico associado ao solo e às águas doce e salgada foram realizados uma área com aproximadamente 240 000 m².

As caracterizações granulométricas, mineralógicas e químicas permitiram definir mecanismos de mobilidade iônica responsáveis pela degradação da área que, com certeza, permitirão a compreensão destes fenômenos também em outras áreas com características semelhantes.

2 Síntese Bibliográfica

2.1 Resíduos Sólidos

O consumo e a produção em larga escala implantados pela sociedade moderna, juntamente com o acelerado crescimento populacional trouxeram consigo um enorme problema que vem gerando discussões ao longo das últimas décadas: o lixo.

A taxa de produção de lixo no Brasil cresce 5% ao ano, o que faz com que o volume de resíduos dobre a cada 14 anos (REGATTIERI, 2003).

A disposição final do lixo, apesar de caracterizar-se como um dos aspectos mais importantes do saneamento básico dos municípios, continua sem solução.

A disseminação de doenças, a contaminação do solo, águas subterrâneas e do ar são alguns dos problemas causados pela disposição inadequada dos resíduos.

Os resíduos sólidos possuem diferentes origens e de acordo com CASTRO (2001) eles podem ser classificados em:

Resíduos Urbanos: corresponde ao resíduo domiciliar gerado nas residências, resíduo comercial produzido em escritórios, lojas, hotéis, restaurantes entre outros e resíduo de serviço proveniente da limpeza pública.

Resíduo Industrial: resíduos gerados a partir da atividade de diversos tipos de indústrias. De acordo com a ABNT-NBR (2004), os resíduos industriais são agrupados em:

Resíduos Classe I-Perigosos: apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente.

Resíduos Classe II- Não perigosos

Resíduos Classe II A - Não inertes: possuem propriedades de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Resíduos Classe II B- Inertes: são os resíduos inertes e não combustíveis.

Resíduos de Serviço de saúde: são os resíduos produzidos em hospitais, clínicas médica e veterinária, laboratórios de análises clínicas, farmácias, consultórios odontológicos.

Resíduos de portos, aeroportos, terminais rodoviários e ferroviários: incluem os resíduos sépticos como materiais de limpeza e higiene pessoal, restos de

alimento etc. que podem conter organismos patogênicos e podem introduzir doenças em outras cidades, estados e países.

Resíduos agrícolas: incluem os resíduos das atividades da agricultura e pecuária (embalagem de adubos, defensivos agrícolas, ração, restos de colheita, esterco de animais).

Entulho: resíduos provenientes da construção civil (demolições, solos de escavações, restos de obras).

Resíduos radioativos: lixo atômico gerado pelos combustíveis nucleares.

Dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE 2004) informam que o Brasil coleta aproximadamente 163 000 toneladas de lixo urbano por dia sendo a região Sudeste responsável por 49,28% dessa produção.

Em 2005, no Brasil, das 15,8 milhões de toneladas de lixo recolhido 68,5% foram dispostos em aterros sanitários, 25% em aterros controlados e 6,5% em lixões (SNIS, 2006).

Aterro Sanitário é um aprimoramento da técnica de aterramento, uma das mais antigas utilizadas pelo homem para realizar o descarte de seus resíduos. Esta técnica consiste basicamente em compactar resíduos nos solo, em formas de camadas que são cobertas periodicamente com terra ou outro material inerte (CETESB, 1997). Sua instalação é previamente planejada a fim de dispor os resíduos sólidos sem ocasionar danos ao meio ambiente e nem oferecer riscos à saúde pública (MUÑOZ, 2002).

A construção de um Aterro Sanitário deve levar em consideração a topografia, dimensões, tipo de solo, proteção contra enchentes, distância dos corpos de água, profundidade do lençol freático e distância das residências (CETESB *op. cit.*, 1997).

Os lixões são uma forma inadequada de disposição de resíduos sólidos (D'ALMEIDA, 2000), caracterizados por locais a céu aberto onde ocorre descarga do lixo sem tratamento prévio e sem levar em conta as características da área, percolação dos líquidos, liberação de gases para atmosfera e proliferação de vetores (MUÑOZ *op. cit.*, 2002).

Muitas vezes, por diversos motivos, entre eles a falta de local adequado, de consciência técnica juntamente com má vontade política o lixo é disposto

clandestinamente ocasionando a poluição do meio e causando sérios problemas a saúde das populações (POSSAMAI, 2005).

O aterro controlado é uma variável do lixão, diferenciando-se deste pelo fato do lixo ser coberto periodicamente com terra, no entanto, o solo impermeabilizado, muitas vezes não são construídos sistemas de drenagem dos líquidos percolados e tampouco captação de gases oriundos da decomposição da matéria orgânica (MUÑOZ, 2002).

A disposição final inadequada de resíduos sólidos de origem doméstica ou industrial é responsável, em todo mundo, pela contaminação de áreas, causando sérios problemas à saúde humana e danos, muitas vezes irreversíveis ao meio ambiente (LEÃO, 1998).

De acordo ABRELPE (2004) estima-se que no Brasil há aproximadamente 8 000 locais de disposição inadequada de resíduos que estão contaminando o solo e o lençol freático. No Estado de São Paulo a contaminação de áreas por disposição de resíduos corresponde a 6,88%.

A decomposição do lixo produz chorume líquido proveniente da umidade natural dos resíduos, das águas das chuvas e da ação de microorganismos sobre a matéria orgânica. O chorume pode apresentar, dependendo do tipo de lixo e do seu estado de degradação, além de alto teor de matéria orgânica, quantidades significativas de íons metálicos capazes de comprometer o meio ambiente (TENÓRIO & ESPINOSA, 2004).

A procedência destes íons são variadas : baterias recarregáveis que liberam para o ambiente Ni^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} ; os íons de cobre geralmente são provenientes de materiais eletrônicos; o Fe^{2+} , por sua vez, de latas; Hg^{2+} de pilhas comuns e alcalinas ; solventes orgânicos que são responsáveis pela liberação de Cr^{3+} e Cr^{6+} ; e liberação de Al^{3+} de latas descartáveis, utensílios domésticos e embalagens laminadas.

Por se localizarem próximos ou mesmo dentro de leitos de cursos d'água, os lixões permitem escoamento e infiltração de chorume levando à contaminação tanto de águas superficiais quanto das águas subterrâneas (FADINI & FADINI, 2001).

2.2 Manguezais

Manguezal é um ecossistema costeiro de transição entre ambientes terrestre e marinho, sujeito à influência constante das marés e característico de regiões tropicais e subtropicais (SCHAEFFER-NOVELLI, 1991). Este sistema ecológico é dominado por espécies vegetais típicas, às quais se associam outros componentes da fauna e da flora, adaptados a um substrato que, por influência das marés, está periodicamente inundado e sofre grandes variações de salinidade (FERREIRA, 2002).

As comunidades vegetais desenvolvem-se sobre substrato lamacento, com pouco oxigênio e cálcio, entretanto, com abundância de nutrientes (FERREIRA, *op. cit.*, 2002).

Os manguezais localizam-se em áreas abrigadas e apresentam condições propícias para alimentação, proteção e reprodução de muitas espécies animais. Seu desenvolvimento está condicionado à diferentes fatores ambientais que variam em intensidade e periodicidade como, por exemplo, amplitude de marés, aporte de água doce e de sedimentos, temperatura, nutrientes, energia do mar e precipitação pluvial (SCHAEFFER-NOVELLI *op. cit.*, 1991).

Eles ocorrem em terrenos baixos e planos, em regiões estuarinas, às margens de lagunas, rios ou canais naturais, até onde ocorre o fluxo das marés. Devido a força branda das marés e baixa velocidade das correntes, há intensa deposição de sedimentos finos e matéria orgânica, permitindo a formação de substrato pastoso, pouco compactado, alagadiço, rico em matéria orgânica e pouco oxigenado (PRADA-GAMERO, 2001).

Na costa brasileira os manguezais distribuem-se desde o extremo norte, no Rio Oiapoque (04º 20' N), até o litoral centro-sul catarinense em Laguna (28º 30' S).

Na Baixada Santista encontra-se uma das maiores concentrações de áreas de manguezal do Estado de São Paulo. Sua ocorrência se relaciona às planícies de marés associadas aos canais de Bertioga, ao Porto de Santos e São Vicente, onde está localizado um dos principais pólos industriais, petroquímicos e portuários do Brasil, constituindo-se em importante fonte de poluição das águas da baía e estuários de Santos. (PRADA-GAMERO *op. cit.*, 2001).

A ocorrência de bosques de mangue está diretamente relacionado à cinco fatores condicionantes: (1) Clima tropical, em que a temperatura média dos meses mais frios deve ser superior a 20° C, a amplitude térmica anual menor que 5° C e pluviosidade maior que 1 500 mm/ano. (2) O substrato aluvial deve apresentar predomínio de materiais finos (silte e argila) e ser rico em matéria orgânica. (3) As áreas devem ser de baixa energia, protegidas de intempéries (ventos e marés fortes) que causam erosão, (4) haver presença de água salgada, uma vez que, as espécies de mangue são “halófitas facultativas” (vegetais que suportam viver em ambientes salinos) e (5) grande amplitude de maré e reduzida declividade que permite a colonização por espécies adaptadas às taxas de salinidade (ROSS & MOROZ, 1997).

Nos solos de mangue, como já mencionado, há predominância das frações mais finas como silte e argila, elevadas quantidades de matéria orgânica e sais solúveis provenientes do contato com o mar. A decomposição da serrapilheira e a saturação pela água determinam as características de redução e coloração variando de cinzas a preta com ocorrência de H₂S nestes solos (FERREIRA, 2002)

Estes solos apresentam ampla variação de pH, de capacidade de troca catiônica (CTC), teor de matéria orgânica e capacidade de retenção de água potencial redox, salinidade, nitrogênio e fósforo extraível (PRADA GAMERO, 2001).

Em decorrência do alagamento a que são submetidos, estes solos têm sua taxa de oxigênio diminuída em aproximadamente 10 000 vezes, ocasionando a inatividade ou morte de microorganismos aeróbios e a proliferação de microorganismos anaeróbios facultativos e obrigatórios. Estes microorganismos obtêm energia da oxidação da matéria orgânica através de outros aceptores de elétrons que não o O₂, como por exemplo, os compostos inorgânicos NO₃⁻, Mn⁴⁺, Fe³⁺, e SO₄²⁻. (FERREIRA, *op. cit.*, 2002; PRADA GAMERO *op. cit.*, 2001; PONNAMPERUMA, 1972).

Em ambientes alagadiços, onde a água permanece longo tempo estagnada as bactérias decompõem a matéria orgânica utilizando SO₄²⁻ comoceptor de elétrons, reduzindo o sulfato a sulfeto e os íons Fe (III) a Fe (II) levando à formação de pirita (FeS₂). (FERREIRA *op. cit.*, 2002; PRADA GAMERO *op. cit.*, 2001).

Sob condições oxidantes há transformação de pirita em jarosita $K_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$ e como consequência ocorre diminuição do pH a níveis muito baixos ($pH < 4,0$) devido à formação de ácido sulfúrico (FERREIRA, 2002; PRADA GAMERO, 2001).

Pode-se encontrar em solos de mangue minerais como quartzo, halita e jarosita, contudo, os minerais mais comuns nestes ambientes são montmorillonita, caulinita, illita e clorita respectivamente (FERREIRA *op.cit.*, 2002).

O termo mangue é utilizado para denominar plantas de famílias variadas, características de formações vegetais de águas salobras (FIRME, 2003) enquanto o termo manguezal relaciona-se à comunidade em geral deste ambiente (FERREIRA, *op. cit.*, 2002).

As espécies de mangue mais comuns na Baixada Santista são: *Rhizophora mangle*, *Avicenna schaueriana* e *Laguncularia racemosa* (FIRME *op. cit.*, 2003).

Mangue Vermelho (Gênero *Rizophora*)

Caracterizado por árvores médias ou arbustos, encontradas nas franjas em contato com o mar, na embocadura de alguns rios e baías interiores (FIRME *op. cit.*, 2003). Desenvolvem-se com maior facilidade em solos siltosos rasos inundados por águas salobras e protegidos da ação direta das ondas e do oceano. Estes solos apresentam pH elevado, altos teores de nitrogênio e carbono (elevada relação C/N) enxofre e fósforo (FERREIRA *op. cit.*, 2002; PRADA GAMERO *op. cit.*, 2001).

A espécie *Rhizophora mangle* possui hábito arbóreo de mais de 6 m de altura com grande número ramificações. Sua raiz é em forma de arco e as raízes de escora apresentam lenticelas, estruturas que permitem trocas gasosas entre o meio e a planta durante a inundação.

Mangue Preto (Gênero *Avicennea*)

Ocupa terrenos das zonas entremarés e suporta índices de salinidade muito mais altos que outras espécies, isso se deve ao sistema glandular em suas folhas capazes de excretar o excesso de sais absorvidos, além disso, são mais adaptadas

a ambientes com menos inundação. É muito comum em solos com elevadas concentrações de pirita (FERREIRA, 2002; PRADA GAMERO, 2001).

A espécie *Avicennea schaueriana* possui pequenas raízes aéreas, os pneumatóforos, que auxiliam na captação e circulação de oxigênio.

Mangue Branco (Gênero *Laguncularia*)

Apresenta-se adaptado aos mais diversos tipos de solos, desde arenosos até os argilosos, podendo ser encontrado em costas de baixa salinidade, contudo, vivem em ambientes altamente salinos (FERREIRA *op. cit.*, 2002; PRADA GAMERO *op. cit.*, 2001).

A espécie *Laguncularia racemosa* apresenta pneumatóforos de formato bifurcado ou trifurcados (FERREIRA *op. cit.*, 2002).

2.3 Íons Metálicos de Interesse

CHUMBO

O chumbo é um elemento abundante na crosta terrestre, raramente encontrado no seu estado natural. Está presente em grande variedade de minérios, sendo a galena (PbS), anglesita (PbSO₄) e a cerussita (PbCO₃) os mais importantes contendo respectivamente 86%, 68% e 77% desse metal. A prata, zinco, cobre, níquel, ouro, etc. são exemplos de elementos que, geralmente, encontram-se associados aos minérios de chumbo (SILVA, 2001).

Propriedades como maleabilidade, baixo ponto de fusão, alta resistência à corrosão, alta densidade, alta opacidade aos raios X e gama e reação eletroquímica com o ácido sulfúrico garantiram a ampla aplicação do chumbo na indústria (SILVA *op. cit.*, 2001).

O chumbo é empregado em blindagem contra radiação, revestimento de cabos, metalizante para coberturas protetoras, inseticidas, baterias de chumbo-ácido, ligas de estanho, cobre, arsênio, cádmio, etc., e como ingrediente de tintas e pigmentos (SILVA *op. cit.*, 2001).

Embora alguns processos naturais, como emissões vulcânicas e intemperismo químico, liberem chumbo no ambiente, a ação antropogênica é a maior responsável pela sua liberação, sendo as mais comuns, as atividades de mineração, indústrias metalúrgicas, adubos na agricultura e queima de combustíveis fósseis (PAOLIELLO, & CHASIN, 2001).

Até a década de 70, a maior parte do chumbo emitido para a atmosfera provinha da combustão de gasolina com chumbo, contudo seu uso foi proibido em muitos países, tornando as atividades industriais as maiores responsáveis pela sua emissão.

Na atmosfera, o chumbo é encontrado sob a forma de particulado podendo ser transferido para a superfície através da deposição seca ou úmida (precipitação úmida) e pode ser transportado a longas distâncias.

O chumbo ao ser depositado na água, sofre influência do pH, sais dissolvidos e agentes complexantes orgânicos, que definem sua permanência na fase aquosa ou como precipitado.

A presença de Pb^{2+} em águas também é limitada pela presença de sulfatos e carbonatos, uma vez que formam compostos poucos solúveis.

Em águas superficiais, o chumbo pode ser encontrado complexado com compostos orgânicos naturais (ácido húmicos) ou antropogênicos. A presença desses agentes na água pode aumentar em até 60 vezes os níveis de compostos de chumbo em solução (PAOLIELLO, & CHASIN, *op. cit.*, 2001).

A presença de chumbo no solo varia de acordo com a fonte de emissão, por exemplo, atividades metalúrgicas que o liberam de minérios (PbS , PbO , $PbSO_4$ e $PbO \cdot PbSO_4$); já a queima de combustíveis o emitem nas formas $PbBr$, $PbBrCl$, $Pb(OH)Br$ e $(PbO)_2PbBr_2$ (KABATA-PENDIAS, 2001).

Vários fatores como pH, composição mineralógica, matéria orgânica, substâncias coloidais, oxi - hidróxidos e concentração do elemento influenciam seu transporte e disponibilidade (PAOLIELLO, & CHASIN, 2001).

Por ser fortemente adsorvido à matéria orgânica, o chumbo é encontrado nas partes mais superficiais do solo, por ser convertido em sulfato, forma mais insolúvel quando comparada ao carbonato ou fosfato (KABATA-PENDIAS, *op. cit.*, 2001).

O metal pode ser imobilizado pela complexação com ácidos húmicos ou fúlvicos dos solos ou pela troca iônica com óxidos hidratados ou argila.

Alguns autores como HILDEBRAND AND BLUME (1974) relatam que a illita apresenta maior afinidade para sorver Pb que outros argilo-minerais, entretanto KABATA- PENDIAS (1980) não observou esta reação em seus estudos. FARRAH & PICKERING (1977) enfatizam que a adsorção do Pb é altamente dependente do tipo de ligante envolvido na formação de hidróxido de chumbo. Estes autores discutiram muitos mecanismos possíveis de adsorção de espécies de hidróxido e sugeriram que a sorção na montmorillonita pode ser interpretada como um simples processo de troca, enquanto na caulinita e illita o Pb é preferivelmente adsorvido (KABATA-PENDIAS *op. cit.*, 2001).

A liberação do chumbo de complexos orgânicos para formas solúveis está intimamente relacionada com o pH. Solos com $\text{pH} \geq 5$ e pelo menos 5% de matéria orgânica retêm o chumbo atmosférico na camada superior (entre 2 e 5 cm); em solos com pH entre 6 e 8 e alto teor de matéria orgânica, o chumbo pode formar compostos insolúveis, no entanto, para os mesmos valores de pH, mas menor teor de matéria orgânica pode haver formação de óxidos - hidróxidos de chumbo hidratados e precipitação na forma de carbonatos ou fosfatos; nos solos com pH entre 4 e 6 os complexos orgânicos do chumbo tornam-se solúveis e sofrem lixiviação ou são absorvidos pelas plantas (KABATA-PENDIAS, *op. cit.*, 2001).

O Pb não possui função fisiológica no organismo e sua contaminação afeta o sistema hematopoiético (inibindo a síntese de hemoglobina), os rins, o sistema nervoso e periférico (MANAHAN, 1994; VAZ & LIMA, 2003). Juntamente com mercúrio e o cádmio, o chumbo apresenta os maiores riscos ambientais em virtude de seu uso intenso, toxicidade e ampla distribuição (BAIRD, 2002).

Os valores de intervenção para solos no estado de São Paulo foram definidos em 200 mg/kg solos em áreas agrícolas e de máxima proteção, 350 mg/kg solo em áreas residenciais e 1200 mg/kg de solo em áreas industriais (CETESB 2001).

COBRE

O cobre é um elemento essencial para plantas e animais. Ele atua na síntese de proteínas e de hemoglobina além de outras proteínas que contêm ferro.

O cobre nativo, ou seja, em estado puro, dificilmente é encontrado na natureza estando geralmente associado a outros elementos químicos formando diversos minerais (RIBEIRO, 2001).

Os minerais primários ou sulfetados ocorrem em ambientes mais profundos da crosta terrestre e possuem elevados teores de cobre como a calcopirita (CuFeS_2), a calcocita (Cu_2S), a bornita (Cu_5FeS_4), a covellita (CuS) e a enargita (Cu_3AsS_4) enquanto os secundários ou oxidados estão presentes em zonas mais superficiais e possuem menores de cobre como cuprita (Cu_2O) e a tenorita (CuO); os carbonatados malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), e a azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) e os silicatados crisocola ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (RIBEIRO, *op. cit*, 2001).

O cobre é empregado em diversos setores, com as mais variadas finalidades, como na indústria elétrica e eletrônica para transmissão de energia, fabricação de equipamentos eletro-eletrônicos e aparelhos domésticos; na engenharia industrial para estampagem, forjamento e usinagem de peças e componentes, aparelhos para indústria química e petroquímica, refrigeradores e condicionadores de ar entre outros; na construção civil em coberturas, calhas, metais sanitários e fechaduras etc; na indústria automobilística em radiadores, carburadores, partes elétricas dos veículos; entre outras.

Grande parte do cobre depositado no ambiente provém de fontes antropogênicas, entre elas as atividades de mineração e fundição, queima de carvão, incineradores de resíduos, produtos utilizados como antiaderentes e fertilizantes (PEDROSO & LIMA, 2001).

Nos solos ocorre sob a forma de sais, enquanto em solução apresenta-se como cátion bivalente. Condições fortemente redutoras e na permitem sua redução para as formas cobre (I) e cobre metálico especialmente na presença de íons sulfitos (SO_2^{-3}) (McBRIDE, 1994).

O cobre pode ser adsorvido no solo por óxidos de ferro, alumínio e manganês, argilas e húmus, sendo esse fenômeno favorecido pelo aumento do pH (McBRIDE, *op. cit.*, 1994).

A disponibilidade do cobre para as plantas também é controlada pelo pH. Em soluções com $\text{pH} < 6,9$ predominam os íons Cu^{2+} e os produtos de sua hidrólise ($\text{Cu}(\text{OH})^+$ e $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$), já em $\text{pH} > 7,0$, encontra-se como espécie predominante o

$\text{Cu}(\text{OH})_2$. Em solos ácidos encontra-se disponível para as plantas sob a forma $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ e em solos neutros o alcalinos como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e CuCO_3 (SPOSITO, 1989; ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS, 2001)

A deficiência ou exposição a altas doses de cobre podem acarretar efeitos adversos à saúde (WHO, 1998).

No homem a deficiência de cobre pode causar anemia, neutropenia e anormalidades ósseas e o excesso de ingestão pode causar diarreia, dor de cabeça, taquicardia e dificuldade respiratória (WHO *op. cit.*, 1998).

Os valores de intervenção adotados no Estado de São Paulo pela Agência de Proteção Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2005) para áreas industriais é de 600 mg kg^{-1} de cobre para solos e $2000 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ para águas subterrâneas.

NÍQUEL

O níquel é muito utilizado na sua forma pura para proteger peças metálicas, uma vez que oferece resistência à oxidação. É aplicado em ligas ferrosas e não ferrosas no setor industrial, em material militar, moedas, aeronaves, aços inoxidáveis, etc. A niquelagem de peças é feita por galvanoplastia, usando banhos de sais de níquel (SILVA, 2001).

O níquel encontra-se geralmente associado aos sulfetos de ferro e cobre, depósitos aluviais de silicatos e óxidos/hidróxidos. O mineral de maior importância é a pentlandita $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$, sendo também encontrado em minérios como a millerita (NiS) , nicolita (NiAs) , pirita arsenical de níquel (NiAsS) , entre outros (LEE, 1996)

As principais fontes antrópicas do níquel são a queima de combustíveis fósseis, processos de mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas e indústrias de eletrodeposição (CETESB, 2001).

O pH do solo é o principal responsável pela biodisponibilidade do níquel. Em $\text{pH} < 6,5$ a maioria dos compostos de níquel são solúveis, e em $\text{pH} > 6,7$ o metal existe predominantemente na forma insolúvel como hidróxido de níquel (SUNDERMAN, 1988; KABATA & PENDIAS, 2001)

Em solos alcalinos as formas mais facilmente encontradas em solução são Ni(OH)^+ e Ni^+ , no entanto também podem ocorrer as formas NiCo_3 , NiHCO^{3+} e NiB(OH)^{4+} (SPOSITO, 1989; ALLOWAY, 1995).

Há poucas referências bibliográficas sobre a toxicidade do níquel, no entanto, estudos recentes demonstram que o níquel pode ser carcinogênico (SIMÕES, 2007).

Os valores de intervenção para o níquel adotados no Estado de São Paulo pela CETESB (2005) são de 130 mg kg^{-1} para as áreas industriais e $20 \text{ }\mu\text{g}$ para águas subterrâneas.

ZINCO

O zinco é um elemento essencial à vida de plantas superiores e dos animais (ALLOWAY *op. cit.*, 1995).

Nos animais, a ingestão de pequenas doses diárias desse elemento é comprovadamente benéfica (VAZ & LIMA, 2003), uma vez que atua como componente estrutural ou catalítico em inúmeras enzimas envolvidas no metabolismo energético, também atua na transcrição e tradução dos ácidos nucléicos e exerce papel essencial para o bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervosos (ALLOWAY *op. cit.*, 1995).

A deficiência de Zn pode acarretar falta de apetite, deficiência severa no crescimento, lesões na pele, imunodepressão e alteração significativa no paladar. (ALLOWAY, 1995). Seu efeito tóxico é raro em humanos, uma vez que ele não se acumula no organismo mesmo com exposição contínua (VAZ & LIMA *op. cit.*, 2003).

Nas plantas atua como componente ou cofator de várias enzimas. Pode ser encontrado natureza, principalmente, sob a forma de sulfetos, associado aos minérios de chumbo (galena), cobre (calcopirita), prata (argentita) e ferro (pirita) (JESUS, 2001). Entre seus minérios mais abundantes estão a esfarelita (ZnS) e wurtzita (ZnFe) e em menor quantidade a smithsonita (ZnCO_3), willemita (ZnSiO_4), zincita (ZnO) etc. (ALLOWAY *op. cit.*, 1995).

Na indústria, a alta resistência à corrosão permite a utilização do zinco como revestimento protetor em produtos de construção civil, da indústria automobilística, de eletrodomésticos e na galvanização. A facilidade de combinação com outros

metais permite sua aplicação na fabricação de ligas, como os latões e bronze (cobre-zinco) (JESUS, 2001).

O zinco está presente na atmosfera como material particulado (WHO, 2001) e as principais fontes de emissão referem-se à queima de carvão vegetal e outros combustíveis fósseis e a fundição de metais não ferrosos (ALLOWAY, 1995).

As partículas de zinco são transportadas da atmosfera para o solo e água através da precipitação úmida ou seca (WHO *op. cit.*, 2001).

Em solução Zn^{2+} se hidrolisa produzindo óxidos/hidróxidos insolúveis. Estas reações diminuem o pH da água, embora sua capacidade de tamponamento evite mudanças significativas (WHO *op. cit.*, 2001).

No solo, as formas mais comuns e móveis do Zn são os íons livres e complexados nas soluções do solo (KABATA- PENDIAS, 2001).

As reações de precipitação/dissolução, complexação/dissociação e adsorção/dessorção são controladas principalmente pelo pH do solo (WHO *op. cit.*, 2001).

É facilmente adsorvido por minerais e compostos orgânicos, havendo maior acúmulo nos horizontes mais superficiais (KABATA- PENDIAS *op. cit.*, 2001).

Em certas condições de pH pode ser adsorvido por materiais argilosos, carbonatos, óxidos etc. Em condições anaeróbias encontra-se na forma ZnS (ANJOS, 2003).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2005) os valores de intervenção adotados no Estado de São Paulo para áreas industriais é de 2000 mg kg^{-1} de zinco para solos e $5000 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ para águas subterrâneas.

3 Caracterização da Área de Estudo

3.1 Localização e Acesso à área

A área de estudos (Figura 3.1) localiza-se no Município de Santos-SP, distante 70 km da Capital. O acesso pode ser efetuado pelas Rodovias Anchieta ou dos Imigrantes. Situa-se na Zona Portuária – ZP, fazendo divisa ao Norte com o Estuário de Santos (margem direita), a Oeste o terminal da PETROBRAS, ao Leste o Rio Saboó e ao sul a Av. Engº Augusto Barata.

Figura 3.1 Localização da área de estudos localizada entre o Canal Piaçaguera e o Rio Saboó.

3.2 Clima

A Baixada Santista apresenta clima quente e úmido; sua temperatura média anual é superior a 20° C e a precipitação anual varia de 2 000 a 2 500 mm. As chuvas são mais concentradas no verão, nos meses de janeiro a março, e a estação menos chuvosa no inverno, nos meses de julho a agosto, na realidade não há uma estação realmente seca (CETESB, 1998).

Períodos de transição entre verão e inverno são muito curtos, e praticamente não ocorrem estações de outono e primavera na região (CETESB, 1985).

Devido à influência exercida pelo Oceano Atlântico e por massas equatoriais e marítimas sobre esta região, a umidade relativa do ar é alta ao longo do ano, com média em torno de 80% (CETESB *op. cit.*, 1998).

3.3 Vegetação

A área de estudo faz parte de um antigo manguezal que foi utilizado para sucessivos descartes de resíduos. O processo de antropização da região torna-se evidente pela sequência de fotos Figuras 3.2 (a) a (e) que mostram que apesar da contínua disposição do material a vegetação cresce sobre o aterro. Apesar de apresentar algumas espécies típicas remanescentes na zona de influência das marés, a vegetação é, em sua maioria, secundária.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Figura 3.2 (a) a (e) Seqüência de fotos indicando a disposição de resíduos sólidos na área de estudo de 1977 a 2001 e sua aparente diminuição devido à cobertura vegetal. Fonte: DTA ENGENHARIA scl (2003).

A transição entre o manguezal e a vegetação secundária é abrupta, com a presença de algumas espécies ornamentais, que possivelmente foram trazidas com os resíduos depositados no aterro. Pode-se destacar entre elas: *Pteridium aquilinum* (samambaia), *Alternanthera spp* (vassourinha de botão), *Asclepias curassavica* (algodãozinho do campo), *Commelina benghalensis* (trapoeraba), *Baccharis trimera* (carqueja) dentre outras (CONSULTORIA DTA ENGENHARIA SCL, 2003).

3.4 Aspecto Hidrogeológico

Observa-se que o aquífero apresenta comportamento livre e pouca profundidade. O nível d'água varia de 0,86 a 4,5 m e o sentido do fluxo ocorre predominantemente do continente para as áreas de descarga, exceto em locais onde ocorre acúmulo de resíduos, com direções de fluxo contrárias ao fluxo predominante (CONSULTORIA DTA ENGENHARIA SCL, 2003).

3.5 Geomorfologia

De acordo com ROSS & MOROZ (1997), a área de estudo está inserida na Unidade Morfoestrutural Bacias Sedimentares Cenozóicas e na Unidade Morfocultural Planície Litorânea Santista.

As Planícies Litorâneas apresentam terreno plano, de sedimentação marinha e fluvial quaternária, com altimetrias variando entre 0 e 20m e declividades inferiores a 2%. São formadas por sedimentos marinhos inconsolidados, sedimentos fluviais arenosos/argilosos inconsolidados e cascalhos. Os solos são do tipo Podzol Hidromórfico e Hidromórficos.

Estas áreas possuem baixa densidade de drenagem com padrão meandrante e anastomosado.

Encontra-se nas Planícies Litorâneas grande complexidade genética e diferentes fisionomias, dentre elas a Planície Intidial (Mangue), que está relacionada com as oscilações dos níveis de maré como é o caso da região de estudo.

Nestas Planícies a forma de relevo, o solo e a cobertura vegetal estão em extrema interação. Há predomínio de materiais finos (silte, argila e matéria orgânica) no substrato aluvional (ROSS & MOROZ *op. cit.*, 1997)..

A Planície Intidial está sempre ligada aos ambientes onde ocorrem extensas áreas de terrenos baixos e planos decorrentes de depósitos marinhos e retrabalhados por processos fluviais em que os sedimentos finos continentais (argilas e colóides) que entram em contato com a água salina proveniente do oceano pela maré alta, promovem a floculação e deposição das argilas. Quando a

este processo de deposição é acrescido matéria orgânica autóctone forma-se material argilo orgânico lodoso e inconsistente. Assim sendo, as Planícies de Mangue ocorrem sempre associadas à foz de rios que atingem o oceano através de zonas costeiras baixas e planas, em áreas de clima tropical (ROSS & MOROZ, 1997).

3.6 Geologia

A origem dos Manguezais encontra-se ligada à origem das planícies sedimentares (SUGUIO, 1994).

As oscilações glácio-eustáticas foram determinantes na evolução das Planícies Costeiras Brasileiras. No litoral de São Paulo a formação destas Planícies obedece a cinco estágios (SUGUIO, 1985; ROSS & MOROZ, 1997) conforme apresentados na Figura 3.3.

Figura 3.3. Estágios da Formação das Planícies Costeiras do Estado de São Paulo. (Fonte: SUGUIO, 1985.)

Estágio I) No Pleistoceno, quando o nível do mar era bem mais baixo que o atual (aproximadamente 100 metros), a faixa costeira emersa recebeu sedimentos continentais sob condições climáticas semi-áridas sujeitas a chuvas concentradas e torrenciais, dando origem a depósitos na forma de leques aluviais.

Estágio II) Corresponde ao nível máximo da Penúltima Transgressão (Transgressão Cananéia). O mar erodiu os depósitos continentais e os baixos cursos fluviais foram afogados e transformados em estuários e lagunas.

Estágio III) Nesta etapa ocorreu a regressão marinha que causou a progradação da Planície Costeira pelo acréscimo de cristas praias.

Estágio IV) Neste estágio houve a subida do nível do mar durante a Última Transgressão (Transgressão Santos), o que levou à invasão dos cursos fluviais transformando-os em estuários. Em seguida, ocorreu a formação de ilhas-barreiras que isolaram lagunas em diversas áreas.

Estágio V) Fase correspondente à descida do nível relativo do mar após ao máximo transgressivo de 5.150 anos A.P., levando à construção de terraços marinhos e transformação gradual de lagunas em lagoas e estas em pântanos salobros (manguezais) e finalmente doces.

Grande parte dos depósitos sedimentares da Baixada Santista provém dos episódios transgressivos-regressivos, os quais originaram dois tipos de sedimentos. Os primeiros, Pleistocênicos, foram depositados entre 100 000 - 120 000 anos, em ambientes mistos (continental e marinho), que são argilosos ou arenosos em sua base (Argilas Transicionais-AT) e arenosos no topo. A seguir, de 7 000 anos até os dias atuais, foram formados os sedimentos Holocênicos constituídos de argilas e areias, ricas em conchas. Estes foram depositados em ambientes Pleistocênicos e sofreram erosão, em canais, lagunas, baías ou estuários, denominados Sedimentos Flúvio-Lagunares e de Bacias (SFL), tendo sido formados pelo retrabalhamento de areias e argilas (Formação Cananéia) e por sedimentação de águas tranquilas (FERRER, 2001; MASSAD, 1999).

Os manguezais estão sedimentados sobre estes terrenos e podem ser encontrados nas margens e fundos de canais, braços de marés e redes de drenagem, podendo apresentar alternadamente argilas arenosas e areias argilosas (FERRER *op. cit.*, 2001; MASSAD *op. cit.*, 1999) Figura 3.4.

Figura 3.4. Ilustração da deposição de sedimentos na Baixada Santista (Fonte: MASSAD, 1999).

Os lodos formados pela deposição de matéria orgânica, partículas de argila, limo, etc., constituem os terrenos de manguezais e atingem vários metros de profundidade. A salinidade é variável em razão da influência da água marinha que o inunda periodicamente (FERRER, 2001).

Localmente, na área de estudo, a descrição litológica a partir das sondagens de investigação realizada pela empresa CONSULTORIA DTA ENGENHARIA SCL (2003), indica em seus perfis o predomínio de dois litotipos:

a) *Areia Argilosa* constituída predominantemente por quartzo, feldspato e micas (muscovita e biotita), com coloração cinza, granulometria milimétrica, com fortes indícios de ambiente sedimentar costeiro e;

b) *Argila Orgânica* formada por argila preta, muito inconsistente, com alguma contribuição de areia proveniente de sedimentação costeira, indicadora de ambiente de baixa energia.

As sondagens atingiram 3,0 m de profundidade e a espessura das camadas de Areia Argilosa e de Argila orgânica variaram de 0,5 a 2,0 m, estando a primeira sobreposta à outra.

Em grande extensão da área estudada foram acomodadas sobre estes sedimentos, de cima para baixo, uma camada de aterro e uma camada de resíduos sólidos, que muitas vezes se confundem, por terem se misturado e por apresentarem materiais resistentes à penetração do trado manual.

A camada de aterro constitui-se de areia argilosa, marrom a cinza, contendo, também, brita e entulho. A camada de resíduo, apresenta materiais mais diversos e rígidos, como cordas, plásticos, pneus e resíduos de construção civil de grandes dimensões.

4 Objetivos

Estudar o comportamento hidrog geoquímico de íons Pb, Zn, Cu e Ni em solo/sedimento e águas superficiais e subterrâneas de um antigo lixão associado à área de manguezal da cidade de Santos.

5 Materiais e Métodos

O trabalho foi dividido em duas etapas, a primeira consistiu nas atividades de campo com coleta de amostras de solo/sedimento, de águas (subterrâneas e superficiais), e chorume e a segunda, no tratamento das amostras e análises laboratoriais.

5.1 Trabalho de Campo

O material sólido que cobre o antigo lixão é formado em quase toda sua totalidade por entulhos que dificultaram as perfurações de novos poços de monitoramento destinados à coleta de amostras tanto de solo como de água.

Os locais de amostragem de águas e solo podem ser vistos na Figura 5.1.

Figura 5.1 Representação esquemática da área de estudos indicando os poços de monitoramento (P1 a P4); pontos de amostragens de solos (S1a S5); águas subterrâneas (A1 a A4), superficiais do Rio Saboó (R) e do Canal Piaçaguera (M); Chorume (CH1 a CH3); sedimento da Canaleta (L1) e lodo da Lagoa de Chorume (L2).

Dos 15 poços já instalados na área a maioria encontra-se encoberto por vegetação, restando apenas dois, P1 e P2 (Figura 5.2), em condições de acesso para amostragens de águas (A1 e A2). Associados a esses poços foram coletadas amostras de solo catalogadas como S1 e S2.

Figura 5.2 Poço utilizado para coleta da amostra de água.

Devido a grande quantidade de entulho depositado na área somente foi possível perfurar, próximo de P1, o poço P3 (Figura 5.3 a) com coleta de amostra de solo S3 (Figura 5.3 b) representando solo original e água (A3).

(a)

(b)

Figura 5.3 (a) Perfuração do poço P3 (b) coleta da amostra S3

Apesar de inúmeras tentativas de amostragem de solo representativo da área não foi possível atingir profundidades superiores a 30 cm; apenas a amostra S5 foi

coletada a 60 cm não se conseguindo atingir o nível d'água, novamente dificultada pela presença de materiais sólidos rígidos dos entulhos.

Ao se perfurarem os poços P3 e P4 e ao redor dos poços P1 e P2 foram coletadas cerca de 2 kg de amostra de solo que foram misturadas formando amostras compostas, uma vez que possuíam características semelhantes.

Para amostragens de águas subterrâneas utilizaram-se *bailers* descartáveis (Figura 5.4) após os poços serem esgotados extraíndo-se 3 vezes o volume e restabelecido o nível d'água.

Figura 5.4 Coleta de água com bailer no poço P1.

As técnicas de amostragens de águas superficiais do Rio Saboó e do mar no Canal Piaçaguera (Figura 5.5), assim como das águas subterrâneas foram aplicadas de acordo com as normas da American Public Health Association (APHA,1995).

Figura 5.5 Coleta de água superficial no Canal Piaçaguera

Durante as coletas das águas foram lidos *in situ* parâmetros como temperatura, condutividade elétrica (CE), oxigênio dissolvido (O.D.) (Eletrodo P3-oxi/cond /WTW), pH, Eh (eletrodos Multiline P3 da marca WTW,) e alcalinidade (Figura 5.6).

Figura 5.6 : Leitura do potencial de oxi-redução (Eh) em amostra de água subterrânea.

Foram também coletadas amostras de chorume (CH1, CH2, CH3), bem como sedimentos da canaleta de escoamento (L1) (Figura 5.7) e lodo da Lagoa de Chorume (L2) e (Figura 5.8).

Figura 5.7 Coleta de sedimento na canaleta de escoamento L1.

Figura 5.8 Vista da Lagoa de Chorume formada na área do aterro.

As amostras foram transferidas para frascos plásticos e separadas três alíquotas: uma sem preservante mantida a 4º C, outra com HNO_3 ($\text{pH} < 2$), e outra ainda com H_2SO_4 .

5.2 Trabalhos Laboratoriais

As amostras sólidas foram secas a temperatura ambiente, ao ar, livre de poeira. A seguir elas foram destorroadas, homogeneizadas, peneiradas a fim de separar as frações menores que 2 mm, pesadas e quarteadas.

As frações menores que 2 mm foram destinadas às análises granulométricas, mineralógicas, determinação de pH (H_2O e KCl), Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e extrações químicas de elementos maiores e traços.

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Geoquímica – IGc/USP pelo Método da Pipeta de Robson (dispersão total).

A composição mineralógica dos solos foi determinada por Difração de Raios X, com radiação Cu kA (equipamento SIEMS-D5000), no laboratório GCG/IGC-USP.

As medidas de pH do solo foram realizadas na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queirós (ESALQ) pela medição potenciométrica da atividade hidrogeniônica no sobrenadante das misturas de solo/KCl (1N) e solo/ H₂O na proporção 1 mL : 2,5 mL (solo:solução). Os resultados do pH nas duas condições (H₂O/KCl) permitiram a determinação de ΔpH dada por $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pH}_{\text{KCl}}$.

A CTC foi determinada no Laboratório de Fertilidade dos Solos da ESALQ-USP e calculada pela soma dos cátions trocáveis (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) com acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$). As bases foram determinadas a partir de extração dos teores disponíveis de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} das amostras por resina trocadora, quantificando-se K^+ por fotometria de chama e Ca^{2+} e Mg^{2+} por espectrofotometria de absorção atômica. Os cátions $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ foram extraídos com solução de acetato de cálcio (1N, pH 7,0), titulada com solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹.

A composição química quantitativa dos solos foi determinada por Fluorescência de Raios X (PW2400/Phillips) no Laboratório de Fluorescência de Raios X do DMG-IG/USP.

A disponibilidade iônica do solo foi investigada através de tratamentos com água destilada para determinação da concentração de íons intersticiais (HYPOLITO, 2008) e do total de íons com HNO₃ (8M).

Nas amostras líquidas, as preservadas em meio nítrico, foram analisados cátions por Espectrofotometria de Absorção Atômica (GBC 932B Plus), e naquelas em meio sulfúrico determinados Na⁺ e K⁺ por Fotometria de Chama (B262/Micronal). A determinação de ânions foi realizada por Cromatografia Líquida em equipamento Dionex ICS 90.

6 Resultados

6.1 Solo

Análise granulométrica

Solos de manguezais costumam apresentar, em sua maioria, predominância das frações finas (silte e argila), no entanto, estudos realizados por ROSSI (2002) caracterizam os solos dos manguezais de São Paulo como arenosos, com pouca argila e quantidade de silte bastante variável, o que está de acordo com os resultados deste trabalho.

Uma das características mais significativas do solo diz respeito ao tamanho das partículas devido sua propriedade adsorptiva. A adsorção aumenta com a diminuição do tamanho das partículas coloidais (Figura 6.1) (BRADY, 1989).

Figura 6.1 Gráfico representativo que indica Aumento da adsorção com diminuição do tamanho da partícula. (Fonte: BRADY,1989)

Na Tabela 6.1 são apresentados os dados as análises granulométricas do solo/sedimento e na Figura 6.2 suas projeções em Diagrama Triangular de SHEPARD (1954).

Tabela 6.1 Dados granulométricos das amostras de solo/sedimento da área de estudos.

Amostras	Fração (%)		
	Argila	Silte	Areia
S1	10,44	15,74	73,82
S2	12,06	25,18	62,76
S3	14,85	21,11	64,04
S4	7,54	18,37	74,09
S5	13,02	21,34	65,64

Figura 6.2 Projeção dos dados granulométricos das amostras de solo/sedimento (S1 a S5) da área de estudo em Diagrama Triangular de SHEPARD (1954).

A projeção dos dados granulométricos em diagrama triangular permite classificar as amostras como areia siltica, indicando um ambiente pouco sujeito à adsorção.

CTC

A capacidade do solo em reter e liberar espécies iônicas é parte essencial de sua função na biosfera; a retenção de íons é regida pelo fenômeno de sorção que ocorre entre fases sólida e líquida do solo. (BOLT, 1986).

Os íons se ligam à fase sólida através de fenômenos de adsorção e podem ser substituídos por outros em quantidades equivalentes e de modo reversível, através do fenômeno denominado Capacidade de Troca de cátions (CTC).

Na Tabela 6.2 encontram-se os resultados da CTC dos solos analisados neste trabalho.

Tabela 6.2 Resultados da Concentração de Bases e CTC (mmolc kg⁻¹) das amostras de solo/sedimento da área de estudo.

Parâmetros	K⁺	Ca²⁺	Mg²⁺	Al³⁺	CTC
Amostra					
S1	3,0	61,0	5,0	7,0	81,0
S2	6,2	43,0	26,0	0	89,2
S3	21,6	990	36,0	20,0	1193,6
S4	3,9	160,0	44,0	0	208,0
S5	4,0	186	18,0	0	225,0

As amostras S1 e S2 apresentam valores moderados para permuta de cátions, enquanto nas outras os valores são mais elevados.

pH

Os resultados de acidez ativa e potencial, bem como a diferença entre elas (ΔpH) estão representados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 Resultados de pH dos solos associado aos poços de monitoramento P1 a P4.

Amostra	pH_{H₂O}	pH_{KCl}	ΔpH (pH_{H₂O} - pH_{KCl})
S1	4,40	3,70	+0,70
S2	7,10	6,00	+1,10
S3	4,20	3,90	+0,30
S4	7,50	7,30	+0,20
S5	7,20	7,00	+0,20

O pH é um dos principais parâmetros no controle do comportamento de íons metálicos e influi na distribuição dos metais entre os componentes do solo (ALLOWAY, 1995).

A concentração de H⁺ livres na solução intersticial do solo corresponde a acidez ativa, e foi determinada através da suspensão em água.

Os íons Al³⁺ e H⁺ adsorvidos aos colóides nos pontos em que se manifesta a carga negativa respondem pela acidez potencial do solo, ou seja, aquela que envolve não apenas os íons H⁺ livres, mas também aqueles provenientes da hidrólise do alumínio.

A acidez potencial foi medida em suspensão de solo com KCl (1 mol dm⁻³) e é afetada pelos tipos de cátions adsorvidos na superfície coloidal; a maioria deles são adsorvidos na superfície do colóide como K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ e H⁺.

Valores de ΔpH positivos (Tabela 6.3) indicam presença predominante de cargas negativas nas partículas coloidais do solo/sedimento o que lhes confere poder de adsorver cátions (THAN, 1993).

Matéria Orgânica

A matéria orgânica dos solos resulta da mistura de produtos de origem animal e vegetal em vários estágios de decomposição e pode ser dividida em substâncias húmicas (ácido húmico, ácido fúlvico e humina) e não húmicas (KABATA- PENDIAS, 2001).

A presença de matéria orgânica afeta quimicamente as condições do solo, uma vez que além de aumentar a CTC propicia retenção de água e produz ácidos húmicos, importantes agentes complexantes.

Admite-se que as fontes de carga negativa da matéria orgânica provém dos grupos carboxílicos, enólico e fenólicos dissociados.

As cargas negativas do humo são sobremaneira dependentes do pH; sob condições extremamente ácidas, o hidrogênio é fortemente retido e não é de fácil substituição por outros cátions, exibindo baixa carga negativa e pequena capacidade adsortiva.

Os resultados do teor de matéria orgânica nas amostras de solo/sedimento estão representados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 Teor de matéria orgânica nas amostras de solo/sedimento.

Amostra	M.O. (g kg ⁻¹)
S1	32
S2	17
S3	86
S4	20
S5	32

Como se observa as amostras apresentaram altos teores de matéria orgânica que, segundo a classificação de COCHRANE *et al* (1985), variam de médios (de 15 a 45 g kg⁻¹) a alto (>45 g kg⁻¹).

Análises Mineralógicas

Nas Figuras 6.3 (a) a (e) são apresentados os Difratomogramas de Raios X das amostras de solo/sedimento da área de estudos.

(c)

(d)

Figura 6.3 Difratomogramas das amostras de solo/sedimento S1, S2, S3, S4 e S5.

Pelo exame dos difratogramas verifica-se que o solo é constituído essencialmente de caulinita, illita e gibbsita.

De acordo com PRAKASA & SWAMY (1987) caulinita e illita, juntamente com a montmorilonita correspondem aos principais minerais de argila presentes em manguezais, o que está de acordo com os resultados obtidos neste trabalho.

A caulinita, um mineral do tipo 1:1, possui baixa capacidade adsortiva de cátions (3-10 cmol/kg) devido apenas à ausência de camadas interlaminares, sendo o fenómeno de adsorção verificado em suas superfícies externas (BRADY, 1989).

A illita é um argilomineral do tipo 2:1 não expansível e sua principal fonte de carga negativa está presente na lâmina tetraédrica. A superfície interna e a capacidade de permuta (15-40 cmol/kg) são muito inferiores às das smectitas que também são minerais 2:1; as smectitas, como a montmorilonita, apresentam capacidade adsortiva de 80-120 cmol/kg (BRADY *op. cit.*, 1989).

Análises Químicas

A caracterização química total dos solos/sedimentos e dos lodos foi realizada por Fluorescência de Raios X cujos resultados dos elementos maiores e traços do solo/sedimento estão representados respectivamente nas Tabelas 6.5 (a e b) e 6.6 (c e d).

Tabela 6.5 Resultados analíticos dos elementos maiores (a) e traços (b) determinados por Fluorescência de Raios X em amostras de solo/sedimento.

(a)

Elementos Maiores (%)	Amostras de solo/sedimento				
	S1	S2	S3	S4	S5
SiO ₂	60,98	55,83	51,82	53,38	70,20
Al ₂ O ₃	11,89	15,05	7,84	19,07	10,45
MnO	0,048	0,286	0,058	0,086	0,185
MgO	0,86	1,65	0,78	2,04	0,90
Cão	2,25	2,17	1,90	1,22	1,90
Na ₂ O	1,38	1,02	0,64	0,99	1,57
K ₂ O	2,81	2,70	2,02	3,41	2,80
P ₂ O ₅	1,69	0,64	4,16	0,60	0,369
Fe ₂ O ₃	5,52	8,52	12,12	8,78	5,72

(b)

Elementos Traço (mg kg⁻¹)	Amostras de solo/sedimento				
	S1	S2	S3	S4	S5
Pb ²⁺	341	70	689	84	175
Cu ²⁺	59	16	910	67	40
Ni ²⁺	50	33	67	60	62
Zn ²⁺	112	138	683	215	267

Tabela 6.6 Resultados analíticos dos elementos maiores (c) e traços (d) realizados por Fluorescência de Raios X nas amostras de lodo.

(c)		
Elementos Maiores (%)	L1	L2
SiO ₂	72,00	37,34
Al ₂ O ₃	9,54	15,71
MnO	0,09	0,19
MgO	1,26	1,52
CaO	2,55	4,04
Na ₂ O	1,59	0,64
K ₂ O	2,95	2,00
P ₂ O ₅	0,79	1,88
Fe ₂ O ₃	3,82	8,25

(d)		
Elementos Traço (mg kg⁻¹)	L1	L2
Pb²⁺	66	209
Cu²⁺	75	693
Ni²⁺	9	60
Zn²⁺	90	1007

Os resultados analíticos são compatíveis com os dados mineralógicos e é notável que as amostras de solos/sedimentos e lodo apresentam quantidades consideráveis de óxidos de ferro e alumínio.

A quantidade de um determinado íon adsorvido pode depender do pH da solução sendo o máximo de adsorção para vários íons em óxidos de Fe, ocorre em pH 4 e 5 (KABATA-PENDIAS, 2001).

Pierangeli et al (2001), comprovaram a importância dos óxidos de ferro na adsorção de Pb em pH baixo (4,5) e de óxidos de alumínio na adsorção do mesmo íon em pH= 6,5.

Extrações aquosas e nítricas

A remoção dos íons presentes intersticialmente foi realizada com água (MARQUES, 2003) enquanto a extração total foi efetivada tratando as amostras com ácido nítrico 8M.

As Tabelas 6.7 e 6.8 apresentam os resultados das extrações com água das amostras de solo/sedimento e lodo, respectivamente.

Tabela 6.7 Resultados analíticos das extrações de íons metálicos dos solos com água (mg kg⁻¹).

Amostra	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Fe(t)	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
S1	n.d.	4,85	21,36	6,79	1,94	5,82
S2	n.d.	1,98	6,95	30,76	n.d.	1,98
S3	n.d.	19,96	n.d.	80,87	44,93	108,82
S4	27,78	4,96	n.d.	21,83	23,92	n.d.
S5	n.d.	2,88	14,39	9,59	n.d.	5,76

n.d. = não detectado

Tabela 6.8. Resultado das extrações com água de íons metálicos do lodo da Lagoa de chorume e da canaleta de escoamento(mg kg⁻¹).

Amostra	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Fe(t)	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
L1	0,30	0,52	16,38	0,99	0,054	1,99
L2	0,25	2,79	27,30	1,06	0,17	2,60

Os resultados analíticos demonstram elevadas concentrações de íons de metais pesados nas águas intersticiais dos solos do aterro indicando a disponibilidade dos íons metálicos que podem ser mobilizados pelas águas pluvimétricas, exceto o Pb^{2+} .

Nas Tabelas 6.9 e 6.10 encontram-se os resultados das extrações com ácido nítrico das amostras de solo e lodo. Os resultados em vermelho indicam valores acima dos valores de referência de qualidade CETESB, 2005

Tabela 6.9 Resultado das Extrações totais de solo com HNO_3 (8M) ($mg\ kg^{-1}$). Em vermelho os valores superiores aos Valores Orientadores de Qualidade CETESB (2005).

Amostra	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Fe(t)	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
S1	340,50	46,79	1350,46	105,54	16,78	38,83
S2	50,51	12,89	3222,26	107,11	14,72	34,71
S3	402,35	828,67	6728618,21	352,43	25,61	650,90
S4	55,80	64,77	9688,09	739,41	57,55	107,62
S5	114,97	25,63	13436,08	2081,27	49,55	109,02

Tabela 6.10 Análises químicas das extrações totais em solução nítrica (8M) das amostras de lodo em $mg\ kg^{-1}$.

Amostra	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Fe(t)	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
L1	44,73	32,51	4359,97	313,95	2,32	40,52
L2	19,82	19,89	991,37	981,46	21,4	24,78

	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Fe(t)	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
Valor de Referência	17	35	-	-	13	60

Valores orientadores para solos-CETESB/05- Valores de Qualidade ($mg\ dm^{-3}$).

As extrações totais de solo indicam elevadas concentrações dos íons de metais pesados retidos no solo que poderiam ser disponibilizados para a fase aquosa e, conseqüentemente, para águas subterrâneas e superficiais.

Em todas as amostras o Pb^{2+} e Ni^{2+} apresentam teores que superam os Valores de Referência estabelecidos pela CETESB (2005) (Figuras 6.4 e 6.5). O

Cu^{2+} teve valores superados nas amostras S1, S3 e S4 (Figura 6.6) e o Zn^{+2} nas amostras S3, S4 e S5 (Figura 6.7).

Figura 6.4 Gráfico representativo dos teores de chumbo nas amostras de solo/sedimento da área.

Figura 6.5 Gráfico representativo dos teores de níquel nas amostras de solo/sedimento da área.

Figura 6.6 Gráfico representativo dos teores de cobre nas amostras de solo/sedimento da área.

Figura 6.7 Gráfico representativo dos teores de zinco nas amostras de solo/sedimento da área.

As amostras dos lodos indicam contaminação por chumbo em ambas as amostras e por níquel na amostra L2.

6.2 Águas

Parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas

Os metais pesados constituem contaminantes químicos das águas, uma vez que, mesmo em pequenas quantidades trazem efeitos deletérios à saúde (PIVELI,2006). Diversas são as fontes destes elementos em águas superficiais e subterrâneas sendo sua especiação química e disponibilidade dependentes de fenômenos de sorção, complexação, precipitação etc. controlados por parâmetros como pH, potencial de oxidorredução (Eh), alcalinidade e força iônica.

Valores baixos de pH favorecem a solubilidade dos metais, enquanto valores mais elevados favorecem sua adsorção, complexação e precipitação.

Na Tabela 6.11 são apresentados os dados de campo das águas dos poços P1 a P4.

Tabela 6.11 Parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas medidos em campo

PONTOS DE AMOSTRAGEM PARÂMETROS	A1	A2	A3	A4
pH	6,83	6,97	6,47	6,72
Eh (V)	-0,09	+0,04	+0,13	-0,07
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	10230	14230	9730	2440
Alcalinidade $\text{CaCO}_3(\text{mg dm}^{-3})$	149,94	187,42	240,97	139,23

A temperatura média das águas subterrâneas apresentou-se próximo de 34° C e o pH das amostras oscilou ao redor de 7.

Os potenciais de óxi-redução dos pontos A1 e A4 são negativos devido à presença de matéria orgânica proveniente do mangue e de uma área alagadiça próxima. As amostras A2 e A3 apresentaram valores positivos explicados pelos altos valores de ferro que constantemente sofre redução da forma Fe^{3+} para Fe^{2+} .

Na Tabela 6.12 são apresentados os dados analíticos das análises químicas das águas subterrâneas (A1 a A4), assim como os Valores Orientadores para águas

subterrâneas da Resolução 396/08, os valores orientadores da portaria 518/04 - Ministério da Saúde-Padrão de Potabilidade e os Valores orientadores para águas subterrâneas-CETESB/05.

Tabela 6.12 Análises químicas das águas subterrâneas.

Íons	Limite de detecção	A1	A2	A3	A4
Cl ⁻	0,008	5442,50	577,7	6094,00	359,60
Na ⁺	0,10	3007,80	341,30	3178,50	273,00
K ⁺	0,10	110,80	16,00	95,70	23,60
Pb ²⁺	0,01	2,71	1,97	2,44	0,51
Zn ²⁺	0,002	0,48	0,46	0,59	0,32
Cu ²⁺	0,002	0,07	0,09	n.d.	n.d
Ni ²⁺	0,005	n.d	n.d.	0,22	n.d

n.d.=não detectado

	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
Portaria 396 ¹	0,01	5	2	0,02
Portaria 518 ²	0,01	5	2	
CETESB ³	0,01	5	2	0,02

¹ Valores orientadores para águas subterrâneas da Resolução 396/08 (mg dm⁻³)

² Valores orientadores da portaria 518/04 - Ministério da Saúde-Padrão de Potabilidade (mg dm⁻³).

³ Valores orientadores para águas subterrâneas-CETESB/05- Valores de Intervenção (mg dm⁻³).

As amostras de água dos poços de monitoramento indicam nítida influência da cunha salina. Isso pode ser confirmado pelos valores de condutividade elétrica e elevadas concentrações de Na⁺, K⁺ e Cl⁻ (Tabelas 6.12).

Estas águas são classificadas como salinas (Resolução CONAMA 357 de 2005) - salinidade igual ou superior a 30 ‰.

A influência da água do mar na área de estudos pode ser comprovada pelo exame do gráfico da Figura 6.8; nele se observa claramente o aumento dos teores de Na⁺ e K⁺ à medida que se aproxima do mar.

Figura 6.8 Concentração da soma de Na⁺ e K⁺ em águas subterrâneas em função da distância do mar.

As águas dos poços apresentaram elevadas concentrações do íon Pb, que ultrapassam 200 vezes os valores de potabilidade da Portaria nº 518 do Ministério da Saúde. Isso demonstra que, embora o Pb se encontre adsorvido ao solo, o aporte de resíduos é tão elevado que já está atingindo a água subterrânea.

O Cu e o Zn apresentaram valores abaixo daqueles intervenção, enquanto o Ni esteve acima destes valores apenas na amostra A3.

A partir da análise dos gráficos das concentrações de chumbo e zinco em função do pH (Figuras 6.9 e 6.10) pode-se observar que no intervalo de pH das amostras de água subterrânea o chumbo pode se apresentar sob as formas de Pb²⁺, PbCO₃, PbSO₄, PbOH⁺, PbCl⁺ e Pb(CO₃)₂⁻ e o zinco nas formas Zn₂(OH)³⁺, Zn(OH)₂, ZnOH⁺ e Zn²⁺.

Figura 6.9 Diagrama da concentração de chumbo em função dos valores de pH. Fonte: STUMM & MORGAN, 1995.

Figura 6.10 Diagrama da concentração de zinco em função dos valores de pH.
Fonte: STUMM & MORGAN, 1995.

Afastado da área de estudos cerca de 200 m foi perfurado um poço (P4) com o objetivo de amostrar material que poderia ser tomado como referência. No entanto, os resultados deste material apresentam certo grau de contaminação, especialmente para os metais de interesse deste trabalho. Certamente este fato ocorre devido a natureza dos materiais descartados em grande escala também no entorno da área de estudos.

Parâmetros físico-químicos das águas superficiais e chorume

Na Tabela 6.13 são apresentados os resultados dos parâmetros físico-químicos das águas superficiais medidos em campo.

Tabela 6.13 Parâmetros físico-químicos das águas superficiais Rio Saboó e do mar (Canal Piaçaguera).

PARÂMETROS	PONTOS DE AMOSTRAGEM	
	Mar (M)	Rio (R)
pH	8,30	7,47
Eh (V)	+0,13	+0,17
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	33000	27100

O pH da água do mar apresentou valor característico, isto é, pH ao redor de 8,2.

Como era esperado foram constatados elevados valores de Condutividade Elétrica na amostra R do rio graças a sua proximidade com a água do mar.

Na Tabela 6.14 encontram-se os resultados das análises químicas das águas superficiais.

Tabela 6.14 Resultados das análises químicas das águas superficiais (mg dm⁻³)

Íons	Limite de detecção	Análises Químicas		Parâmetros Inorgânicos Águas Salinas Classe 2
		Mar (M)	Rio (R)	
Cl ⁻	0,008	14252,00	9137,00	-
Na ⁺	0,10	6826,20	5247,70	-
K ⁺	0,10	259,40	186,30	-
Pb ²⁺	0,01	2,19	2,44	0,21
Zn ²⁺	0,002	983,63	0,96	0,12
Cu ²⁺	0,004	n.d.	0,16	1,1
Ni ²⁺	0,005	0,42	0,14	74

As amostras R e M apresentaram teores de Pb e Zn acima dos parâmetros estabelecidos para águas salinas de Classe 2 da Resolução CONAMA 357.

A projeção dos valores de pH em função do potencial de oxido-redução mostram que os íons chumbo, cobre e zinco encontram-se em equilíbrio com as formas de sulfato e carbonato Figura 6.11 (a-d)

Figura 6.11 Diagramas de $pH=f(Eh)$ de compostos de zinco (a), cobre (b) e chumbo (c) e (d) a 25°C e 1 atm com projeção dos valores de águas subterrâneas e superficiais (Fonte: modificado de Garrels *et al.*, 1965 e Brookins, 1988).

Na Tabela 6.15 encontram-se os resultados dos parâmetros medidos em campo das amostras de chorume.

Tabela 6.15 Parâmetros físico-químicos das amostras de chorume

PONTOS DE AMOSTRAGEM PARÂMETROS	CH1	CH2	CH3
pH	7,67	8,1	7,95
Eh (V)	-0,05	-0,037	-0,109
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	6220	10540	3620

As amostras de chorume foram filtradas e destinadas às análises químicas. Os resultados das análises químicas das amostras de chorume são apresentados na Tabela 6.16.

Tabela 6.16 Análises químicas das amostras de chorume

Íons	CH1	CH2	CH3
Na ⁺	1204,66	6692,54	513,10
K ⁺	251,10	1081,98	161,04
Pb ²⁺	0,58	2,60	1,91
Zn ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.
Cu ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.
Ni ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. não detectado

Os resultados das análises químicas dos chorumes produzidos no aterro indicam contaminação do líquido por Pb.

7 Conclusão

A área de estudos, localizada em região de manguezal, encontra-se intensamente degradada pela ação antrópica. O descarte inadequado de resíduos de naturezas diversas ao qual, por anos, foi submetida causou modificações em sua vegetação, solo, águas superficiais e subterrâneas.

Análises químicas do solo/sedimento permitiram constatar a presença dos íons de metais poluentes chumbo, zinco, cobre e níquel em teores que superam os Valores de Referência de Qualidade estabelecidos pela CETESB.

Os resultados de extrações totais que indicam a disponibilidade iônica, ao serem comparados aos resultados das análises químicas por Fluorescência de Raios X, confirmam a presença dos íons poluentes associados à fase sólida do solo e não estrutural, apontando a origem antrópica dessas partículas.

Apesar da característica textural areno siltosa que poderia conferir ao solo/sedimento apenas discreta capacidade adsortiva, apresentou grande capacidade de adsorção devido à presença de illita em sua composição mineralógica, além dos elevados teores de matéria orgânica. A alta capacidade de adsorção permitiu retenção de grandes quantidades dos íons metálicos impedindo, desta forma, que a maioria deles fossem disponibilizados para as águas subterrâneas e superficiais.

A presença de íons poluentes nas soluções se deve a fenômenos como de complexação e especialmente ao elevado valor da força iônica, tendo o chumbo em todas as fases aquosas se apresentado acima dos Valores de Referência de Qualidade.

As análises químicas dos lodos e do chorume na área do antigo lixão apresentaram teores de chumbo elevados, enquanto outros íons apresentaram-se com valores abaixo dos padrões de referência para solos e águas indicando que os materiais descartados na área contém, em sua maioria, compostos com chumbo.

8 Referências Bibliográficas

ABNT (2004) Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Resíduos Sólidos**. Coletânea de normas. 2ª ed.

ALLOWAY, B. J. (1995), **Heavy metals in soils**. Blackie Academic & Professional, 368 p.

ANJOS, J.A.S.A. (2003) **Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbum em Santo Amaro da purificação/BA**. Tese de Doutorado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

ABRELPE: Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais: **Panorama dos resíduos Sólidos no Brasil (2004)**. Disponível em <http://www.abrelpe.com.br>. 83 p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1995). APHA –American Water Works Association. Wter Environmental Association. 19ª ed

BAIRD. C. (2002) **Química Ambiental**, 2ª ed. Editora Bookman, 622p.

BOLT, G.H. (1986) **Interactions at the soil colloid-soil solution**. Edited by G.H. Bolt ... [et al.] ; based on the NATO Advanced Study Institute on Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface.

BRADY, N. C (1989). **Natureza e propriedades dos solos**. 7ª ed. Livraria Batos, 878p.

BROKINS, D.G (1988). **Eh-ph diagrams for geochemistry**. Berlin : Springer, 176 p.,

CASTRO, M.C.A.A.(2001) **Avaliação de um sistema Australiano de Lagoas no tratamento conjunto de esgoto sanitário e líquidos percolados gerados em Aterro Sanitário**. Tese de doutorado- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CETESB (1985). COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL **Baixada Santista: Carta do Meio Ambiente e de sua dinâmica**. 33p. São Paulo.

CETESB (1997). COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Aterro Sanitário**. Apostilas Ambientais. 40p.

CETESB (1998) COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Mapeamento dos ecossistemas costeiros do Estado de São Paulo**.(Coord.Lamparelli, C.C.; Moura, D.O). Ed. Páginas & Letras. 108p. São Paulo.

CETESB (2001) COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Estabelecimento de valores de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo., 92 p.

CETESB (2005) COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (CETESB). **Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. Relatório Final. SãoPaulo. 246 p., 2005.

COCHRANE, T.T.; SANCHEZ, L.G.; AZEVEDO, L.G.; PORRAS, J.A & GARVE, C.L. (1985) **Land in tropical América**. CIAT-EMBRAPA-CPAC. 3 vols. Cali.

CONAMA (2005) - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO (CONAMA) nº 357 **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências.**

CONSULTORIA DTA ENGENHARIA scl (2003). **Diagnóstico Ambiental da área do lixão da Alamoá.** (Coord. Neto, J. A.G de O.) 63 p.

D'ALMEIDA, Maria Luiza Otero. **Lixo municipal:** manual de gerenciamento integrado. 2ª. ed. São Paulo : IPT/CEMPRE, 2000. 370p.

FADINI, P.S., FADINI, A.A.B. (2001). **Lixo: Desafios e Compromissos.** Cadernos temáticos de Química Nova na Escola. Edição Especial.

FARRAH, H., AND PICKERING, W.F., The sorption of lead and cadmium species by clay minerals, aust. J. Chem., 30, 1417,1977.

FERREIRA, T. O. (2002) **Solos de mangue do Rio Crumahú (Guarujá - SP): pedologia e contaminação por esgoto doméstico.** Dissertação de mestrado - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.

FERRER, L.M. (2001). **Fixação e mobilidade de espécies de mercúrio no sistema sedimento/Água do mangue no município de Cubatão, São Paulo.** Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

FIRME, L.P,(2003) **Caracterização Físico-Química de Solos de Mangue e Avaliação de sua Contaminação por Esgoto Doméstico Via Traçadores Fecais.** Dissertação de mestrado - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz- Universidade de São Paulo.

GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. (1965) **Solutions, Minerals and Equilibria**. Harper & Row Publishers. New York, 450 p.

HILDEBRAND, E.E. and BLUME, W.E. Lead fixation by clay minerals, *Naturwissenschaften*, 61,169,1974.

HYPOLITO, R. **Geoquímica da interação solo/rocha/água**. (GSE-5817)- Curso de Pós Graduação- Programa de recursos Minerais e hidrogeologia. CEPAS-IGc/USP. Texto didático,São Paulo, 2008.

JESUS, C.A.G. Zinco In: **Balanço Mineral Brasileiro 2001**, acesso em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/zinco.pdf>

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. (2001) **Trace elements in soil and plants**, Boca Raton. CRC Press, 315p.

KABATA-PENDIAS, A. (1980). **Heavy metal sorption by clay minerals and oxides of iron and manganese**, Mineral. Pol., 113 p.

LEÃO, M.L.G. (1998). **Gerenciamento de resíduos sólidos industriais perigosos: A problemática da região metropolitana de São Paulo**. Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo.

LEE, J.D. (1996) **Química Inorgânica não tão concisa**. 4ª ed. São Paulo: Edgard Blicher Ltda, 452p.

MANAHAN, S.E.(1994). **Environmental Chemistry**. 6ª ed. Editora Boca Raton, Lewis Publisher, 811p.

MARQUES, J.F. (2003). Comportamento de íons Pb, Zn e Cu em área impactada por escória, produto da reciclagem de baterias chumbo-ácido. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, USP. 120 p.

MASSAD, F. (1999). Baixada Santista: Implicações da história Geológica no Projeto de fundações. São Paulo. **Solos e Rochas**: Revista Latino Americana de Geotecnia. v. 22, n.1, p. 3 – 49.

McBRIDE, M.B. (1994) **Environmental Chemistry of Soils**. Oxford University Press., 406p.

MUÑOZ, S. I. S, (2002). **Impacto Ambiental na Área do Aterro Sanitário e Incinerador de Resíduos de Ribeirão Preto** SP: Avaliação dos Níveis de Metais Pesados. Tese de doutoramento - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

PAOLIELLO, M.M.B.; CHASIN, A.A.M. (2001); **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Cadernos de Referência Ambiental, v.2 Centro de Recursos Ambientais (BA), 150p.

PEDROSO, M.F.; I.V. LIMA (2001); **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos**. Cadernos de Referência Ambiental, v.2 Centro de Recursos Ambientais (BA), 127p.

PIVELLI, R.P.; KATO, M. T.; (2006) **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. AIDIS. 285p.

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

POSSAMAI F. P (2005). **Cenário e análise jurídica das normas relacionadas aos lixões inativos dos municípios localizados na região sul do estado de Santa Catarina.** Dissertação de mestrado - Universidade do Extremo Sul Catarinense.

PRADA-GAMERO, R.M. (2001), **Mineralogia, físico-química e classificação dos solos de mangue do Rio Iiri no Canal de Bertiooga (Santos, SP).** Dissertação de mestrado - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz., Universidade de São Paulo.

PRAKASA, R.M., SWAMY, A.S.R. **Clay mineral distribution in the mangrove of the Godavari delta.** Clay Research, v.6, n.2, p.81-86, 1987.

REGATTIERI, C. R (2003) **Estudo da utilização de energia do biogás na incineração do chorume em aterros sanitários- Eliminação simultânea de duas fontes poluentes-Gasosa e Líquida.** Dissertação de mestrado – EscolaEscola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

RIBEIRO, J.A.S. (2001) Cobre In: *Balanço Mineral Brasileiro 2001*, acesso em:
<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/cobre.pdf>

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).

ROSSI, M. (2002); MATTOS, I.F.A. **Solos de Mangue do Estado de São Paulo: Caracterização Química e Física.** Revista do Departamento de Geografia v.15, p.101-113.

SCHAEFFER-NOVELLI (1991). **Manguezais Brasileiros**. São Paulo, 1991. 42p. Tese (Livre Docência) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

SHEPARD, F.P. (1954) **Revised Nomenclature for Depositional Coastal Features**. Ameri. Ass. Pet. Geol. Bull., Tulsa. v.36, no 10, p.1902-1912.

SILVA, B.C.E (2001) . Chumbo In: **Balanço Mineral Brasileiro 2001**. Disponível em:<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/chumbo.pdf> acesso em: em 02/10/2007.

SILVA, C. S. (2001) Níquel In: **Balanço Mineral Brasileiro 2001**. Disponível em:<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/niquel.pdf> acesso em: 02/10/2007.

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

SIMÕES, E. C. (2007). **Diagnóstico ambiental em manguezais dos complexos estuarinos da Baixada Santista e Cananéia no tocante a metais e compostos organoclorados**. Dissertação de Mestrado- Instituto de Química de São Carlos.

SNIS Diagnóstico dos serviços de água e esgotos -2005. Brasília MCIDADES. SNSA, 2006

SPOSITO, G. (1989). **The chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 277p.

STUM, W.; MORGAN, J. J. (1995) **Aquatic Chemistry Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. New York, John Wiley & Sons. Ed. 3rd, 102 p.

SUGUIO, K. (1985) **Flutuações do nível do mar durante o quaternário superior ao longo do litoral brasileiros e suas implicações na sedimentação costeira**. Rev. Brás. De Geoc., v.15 n.4. pg 273-286.

SUGUIO, K. MARTIN, L.(1994) Geologia do Quaternário. In: FALCONI, F.F; NEGRO, A. (Ed.) **Solos do Litoral de São Paulo**: São Paulo: ABMS, cap. 3 69- 97.

SUNDERMAN, J. R. F. W.; DINGLE, B.; HOPPER, S.M.; SWIFT, T. (1998). **Acute Nickel Toxicity in Electroplating Workers who Accidentally Ingested a Solution of Nickel Chloride**. Am. J.Ind.Med., New York, vol. 14, p. 257-266.

TENORIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. (2004) **Controle Ambiental de Resíduos**. In: Curso de Gestão Ambiental PHILLIPI, A. Jr; ROMÉRIO, M.A.; BRUNA G.C.; Universidade de São Paulo – Faculdade de Saúde Pública, Faculdade de Arquitetura e Urbanismo, Núcleo de Informações em Saúde Ambiental.

THAN, K.H (1993) Principles of Soil Science, 2^a ed., 362p.

VAZ & LIMA (2003) Zinco. In: AZEVEDO, F.A.D.; CHASIN, A.A.D.M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo. Editora Atheneu, p.187-201.

WHO (1998) World Health Organization. **Copper**. Geneva: (Environmental Health Criteria 200).

WHO (2001) World Health Organization. **Zinc**. Geneva: (Environmental Health Criteria 221).