



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO DOS  
SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO SANTOS - SÃO VICENTE,  
NO PERÍODO DE 1996 - 2000**

**MARCOS ANTONIO HORTELLANI**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:  
Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis**

**São Paulo  
2003**

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**  
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO  
DOS SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO SANTOS – SÃO  
VICENTE, NO PERÍODO DE 1996 - 2000**

**MARCOS ANTONIO HORTELLANI**



Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de Mestre em  
Ciências na área de Tecnologia Nuclear-  
Materiais

**ORIENTADOR:**

**Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis**

*São Paulo*

**2003**

*Aos meus pais,  
José e Sarah,*

*e aos meus filhos  
Fernando e Fabricio*

## **Agradecimentos:**

*Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) pela a oportunidade da realização deste trabalho;*

*Ao Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis, meu orientador, pela oportunidade da execução deste trabalho, pelos ensinamentos, discussões e correções;*

*Ao Dr. Jarbas Bonetti Filho e Dra. Carla Bonetti, ambos da Universidade Federal de Santa Catarina, pelas amostras da primeira série de sedimentos e pelos resultados das análises granulométrica e matéria orgânica;*

*Ao Dr. Denis M. de S. Abessa, do Instituto Oceanográfico da USP, pelas amostras da segunda série de sedimentos, resultados das análises granulométrica e matéria orgânica e, também, pelas conversas;*

*Aos colegas do Laboratório de Caracterização Química (LCQ-CQMA) do IPEN-CNEN/SP, Alder, Maurício, Mônica, Elisa, Irene, Helena, Ana Paula, João, e aos bolsistas Luís Fernando, Rafael, Leila e Natalie pelos auxílios e amizade;*

*À Tânia Grigoletto, pela companhia, auxílios e incentivos;*

*À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho;*

*O meu*

**MUITO OBRIGADO.**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO DOS SEDIMENTOS DO  
ESTUÁRIO SANTOS – SÃO VICENTE, NO PERÍODO DE 1996 - 2000**  
Marcos Antonio Hortellani

**Resumo**

A distribuição da contaminação por mercúrio no Sistema Estuarino de Santos - São Vicente foi observada pela análise de setenta e sete amostras de sedimentos de superfície e quinze sedimentos de manguezais. Estes foram coletados em datas e pontos diferentes, desde o Canal de Piaçaguera, a cabeça do sistema, seguindo pelos braços do Estuário de Santos (Porto) e São Vicente, até a Baía de Santos, aproximadamente a 30 Km a jusante, e em áreas diferentes de manguezais, incluindo as zonas industriais e portuárias. Os valores obtidos variaram de 0,03 a 1,19  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Cerca de 90 % das amostras da 1ª série e 50 % da 2ª série apresentaram níveis de Hg > 0,13  $\mu\text{g g}^{-1}$ , limite estabelecido pela legislação canadense e adotado pela CETESB, abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica. Cerca de 35% da 1ª série e 11 % da 2ª série apresentaram concentrações de Hg > 0,698  $\mu\text{g g}^{-1}$ , nível acima do qual é provável a ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica. Estes resultados indicam um aumento dos níveis de mercúrio causado pelas atividades industriais, portuárias e urbanas.

A concentração de Hg foi determinada usando-se um Espectrofotômetro de Absorção Atômica, acoplado a um sistema de injeção em fluxo para a geração de vapor frio de Hg (FIA-CVAAS). Foi calculada a estimativa da incerteza associada a esse procedimento. Também foram realizadas análises dos elementos Fe, Al, Zn, Ni, Pb, Cd, Cr e Co em 46 amostras da segunda série de sedimentos coletadas entre 1999-2000, por espectrofotometria de absorção atômica.

Os dados obtidos foram submetidos a uma análise estatística multivariada, utilizando o software SPSS 8.0. Usou-se a correlação de Pearson e a análise de Componentes Principais, para identificar as principais correlações entre as variáveis, o que possibilitou uma exploração adicional do comportamento geral dos dados.

# EVALUATION OF MERCURY CONTAMINATION IN SEDIMENTS FROM SANTOS - SÃO VICENTE ESTUARINE SYSTEM, IN PERIOD OF 1996 -2000

Marcos Antonio Hortellani

## Abstract

The distribution of mercury contamination in the Santos - São Vicente Estuarine System was observed through the analysis of seventy seven surface sediments samples collected in two series. In different periods and points, since the Channel of Piaçaguera, the head of the system, through the estuarine arms of Santos and São Vicente as far as the Bay of Santos, about 30 Km downstream, and in different mangrove areas, including industrial and harbor influence zones. The obtained values ranged from 0.03 to 1.19  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

About 90% of the samples of the 1<sup>st</sup> series collected among 1997-1998 and 50% of the 2<sup>nd</sup> series collected among 1999-2000 presented levels of Hg > 0,13  $\mu\text{g g}^{-1}$ , limit considered by the Canadian legislation and adopted by CETESB, below which doesn't happen adverse effect in the biological community. And about 35% of samples of the 1<sup>st</sup> series and 11% of the 2<sup>nd</sup> series presented concentrations of Hg > 0.698  $\mu\text{g g}^{-1}$  probable level of occurrence of adverse effect in the biological community. These results indicate an increase of the mercury levels caused by the industrial, port and urban activities.

The mercury concentration in sediments was determined by using an Atomic Absorption Spectrophotometer, coupling with a flow injection system by a cold vapor generation, using a manual injection valve (FIA-CVAAS). The estimate of the uncertainties associated to this procedure was calculated.

The following elements were also determined: Fe, Al, Zn, Ni, Pb, Cd, Cr and Co in 46 samples of the second series, by atomic absorption spectrometry.

In order to verify possible relationship among all the investigated elements in the samples sediments, was carried out a statistical study, using the SPSS-8.0 software. Pearson correlation and Principal Component' s analysis were used for with the objective to identify of major relationship for additional exploration of the general behavior of the data.

# SUMÁRIO:

<b>1. INTRODUÇÃO:</b>	<b>1</b>
1.1 ESTUDO DO MEIO E POLUIÇÃO:	1
1.1.1 Sedimentos, contaminantes e granulometria :	1
1.1.2 Poluição na Baixada Santista:	4
1.1.3 A Baía do Rio Cubatão, o Estuário de Santos - São Vicente e as Indústrias:	7
1.2 OBJETIVO:	14
1.3 RELEVÂNCIA DO TRABALHO:	15
1.4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:	15
1.4.1 O Elemento Mercúrio:	15
1.4.1.1. Características, utilização e poluição:	15
1.4.1.2. Toxicidade do mercúrio:	21
1.4.1.3. Bioquímica do mercúrio:	22
1.4.1.4. Minamata:	24
1.4.1.5. O Mercúrio e o Estuário Santos - São Vicente:	25
1.4.2 Determinação de Mercúrio:	26
1.4.3 Espectrometria de Absorção Atômica:	28
1.4.3.1. Aspectos teóricos:	28
1.4.3.2. Aspectos históricos:	30
1.4.3.3. Geração de vapor frio acoplado ao espectrômetro de absorção atômica (CVAAS):	31
1.5 VALIDAÇÃO DE RESULTADOS ANALÍTICOS:	32
1.5.1 Introdução:	32
1.5.2 Incerteza global associada:	34
1.6 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS:	36
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL:</b>	<b>39</b>
2.1 APRESENTAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO:	39
2.2 PREPARAÇÃO DO MATERIAL SEDIMENTOLÓGICO:	45
2.2.1 Coleta e pré - tratamento:	45
2.3 DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO:	46
2.3.1 Digestão dos sedimentos para determinação do mercúrio:	46
2.3.2 O sistema de injeção em fluxo para Geração de Vapor Frio de Mercúrio:	47
2.4 DETERMINAÇÃO DE OUTROS ELEMENTOS:	49
2.5 VALIDAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS:	50
2.5.1 Determinação de mercúrio:	50
2.5.2 Determinação dos outros elementos:	50
2.6 DETERMINAÇÃO DE OUTROS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS:	50
2.6.1 Determinação granulométrica:	50
2.6.2 Determinação do teor de carbonato de cálcio, de carbono orgânico total (COT) , de enxofre e de nitrogênio total:	51
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES:</b>	<b>52</b>
3.1 VALIDAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS E INCERTEZA ASSOCIADA À DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO:	52
3.1.1 Validação do procedimento analítico do mercúrio:	52
3.1.2 Validação do procedimento analítico dos outros elementos:	54
3.1.3 Incertezas associadas à determinação do mercúrio:	55
3.1.3.1. Fluxograma das etapas do procedimento que envolvem incertezas:	55
3.1.3.2. Relações das variáveis no mensurando:	57
3.1.3.3. Diagrama causa e efeito (espinha de peixe):	57
3.1.3.4. Procedimentos para quantificação das várias incertezas associadas:	58
3.1.3.4.1 Incerteza associada à massa ( $m_a$ ):	58
3.1.3.4.2 Incerteza associada ao volume ( $V_f$ ):	60
3.1.3.4.3 Cálculo das incertezas associadas à curva de calibração $u(c_0)$ :	63

3.1.3.4.4 Cálculo das incertezas associadas à taxa de recuperação (R):	65
3.1.3.5. Cálculo da incerteza combinada associada à determinação do mercúrio:	66
3.1.3.6. Cálculo da incerteza expandida associada à determinação do mercúrio:	67
3.2 DETERMINAÇÃO DO MERCÚRIO NOS SEDIMENTOS:	68
3.2.1 Resultados das duas séries de sedimentos:	68
3.2.2 Discussão dos resultados de mercúrio:	77
3.3 DETERMINAÇÃO DE OUTROS ELEMENTOS NOS SEDIMENTOS:	79
3.3.1 Resultados obtidos:	79
3.4 OUTRAS DETERMINAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS (GRANULOMETRIA, TEOR DE CaCO <sub>3</sub> , DE COT, DE S E DE N TOTAL):	82
3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS:	84
3.5.1 Correlação entre teor de mercúrio e os outros parâmetros físico-químicos:	84
3.5.2 Análise dos componentes principais:	86
3.6 DISCUSSÕES GERAIS:	98
<b>4. CONCLUSÕES:</b>	<b>109</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:</b>	<b>112</b>
<b>ANEXO 1</b>	<b>117</b>
POLÍTICAS AMBIENTAIS:	117
Desenvolvimento Sustentável:	117
Relativas ao mercúrio:	118
<b>ANEXO 2</b>	<b>121</b>
LIMITES TEL (THRESHOLD EFFECT LEVEL) E PEL (PROBABLE EFFECT LEVEL), PARA ALGUNS ELEMENTOS (CETESB, 2001):	121
<b>ANEXO 3</b>	<b>122</b>
CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA, PORCENTAGEM DE CARBONATO DE CÁLCIO, CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E NITROGÊNIO DA PRIMEIRA SÉRIA DE SEDIMENTOS AQUÁTICOS (1996/1997) (BONETTI, 2000):	122
<b>ANEXO 4</b>	<b>123</b>
CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA, PORCENTAGEM DE CARBONATO DE CÁLCIO, CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E NITROGÊNIO DA PRIMEIRA SÉRIA (1996/1997) DE SEDIMENTOS DO MANGUEZAL (BONETTI, 2000):	123
<b>ANEXO 5</b>	<b>124</b>
CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA, PORCENTAGEM DE CARBONATO DE CÁLCIO, CARBONO ORGÂNICO TOTAL, ENXOFRE E NITROGÊNIO DA SEGUNDA SÉRIA DE SEDIMENTOS AQUÁTICOS (1998/2000) (ABESSA, 2002):	124
<b>ANEXO 6</b>	<b>125</b>
CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA, PORCENTAGEM DE CARBONATO DE CÁLCIO, CARBONO ORGÂNICO TOTAL, ENXOFRE E NITROGÊNIO TOTAL DOS SEIS PONTOS DA SEGUNDA SÉRIA DE SEDIMENTOS AQUÁTICOS COLHIDOS EM OUTROS ANOS E ESTAÇÕES CLIMÁTICAS NO PERÍODO DE 1999 – 2000, (ABESSA, 2002):	125

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: CLASSIFICAÇÃO AMERICANA DOS SEDIMENTOS PELO TAMANHO DOS GRÃOS. ....	3
TABELA 2: ALGUNS DOS POLUENTES LANÇADOS NA ATMOSFERA DE CUBATÃO E O TIPO DE INDÚSTRIAS QUE OS LANÇAM (NUMERAÇÃO DETALHADA ABAIXO DA TABELA). ....	9
TABELA 3: RELAÇÃO DO LANÇAMENTO DE POLUENTES INDUSTRIAIS DE CUBATÃO NOS RIOS E ESTUÁRIOS, EM TONELADAS POR ANO (CETESB, 2001). ....	11
TABELA 4: LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS ONDE A PRIMEIRA SÉRIE DE SEDIMENTOS AQUÁTICOS DE SUPERFÍCIE FOI AMOSTRADA, COM COORDENADAS GEOGRÁFICAS E PROFUNDIDADE DA ÁGUA NAS ESTAÇÕES DE COLETA (MAIO/1996). ....	40
TABELA 5: LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS ONDE A PRIMEIRA SÉRIE DE SEDIMENTOS DOS MANGUEZAIS FOI AMOSTRADA, COM COORDENADAS GEOGRÁFICAS(05/1997). ....	40
TABELA 6: LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS ONDE A 2ª SÉRIE DE SEDIMENTOS FOI AMOSTRADA (1998–1999/2000), COM COORDENADAS GEOGRÁFICAS E PROFUNDIDADE DA ÁGUA NAS ESTAÇÕES DE COLETA. ....	42
TABELA 7: VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA OS OUTROS ELEMENTOS, COM O MATERIAL DE REFERÊNCIA “BUFALO RIVER SEDIMENT” . ....	54
TABELA 8: VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE CR NO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO Nº 1646 <sup>A</sup> - “ESTUARINE SEDIMENT”. ....	55
TABELA 9: ABSORBÂNCIA OBTIDA PARA AS TRÊS DETERMINAÇÕES DOS CINCO PADRÕES DE MERCÚRIO PARA O CÁLCULO DE $U(C_0)$ . ....	63
TABELA 10: VALORES DAS VARIÁVEIS ( $C_0$ , $M_A$ , $V_F$ , $R_i$ ), SUAS INCERTEZAS PADRÕES E INCERTEZAS PADRÕES RELATIVAS. ....	66
TABELA 11: TEOR DE Hg, COM OS DESVIOS PADRÕES (s), OBTIDO PARA A PRIMEIRA SÉRIE DE SEDIMENTOS AQUÁTICOS (1996-1997) E AS INCERTEZAS EXPANDIDAS CORRESPONDENTES. ....	69
TABELA 12: TEOR DE Hg, COM OS DESVIOS PADRÕES (s), PARA A PRIMEIRA SÉRIE DE SEDIMENTOS DO MANGUEZAL (1996-1997) E AS INCERTEZAS EXPANDIDAS CORRESPONDENTES. ....	70
TABELA 13: TEOR DE Hg, COM OS DESVIOS PADRÕES (s), PARA OS PRIMEIROS 28 SEDIMENTOS AQUÁTICOS DA SEGUNDA SÉRIE (1998) E AS INCERTEZAS EXPANDIDAS CORRESPONDENTES. ....	71
TABELA 14: TEOR DE Hg, COM OS DESVIOS PADRÕES (s), PARA OS OUTROS 18 SEDIMENTOS AQUÁTICOS DA SEGUNDA SÉRIE (1999/2000), COLETADOS AO REDOR DO EMISSÁRIO SUBMARINO DE SANTOS EM OUTRAS DATAS (VERÃO/99, INVERNO/99 E VERÃO/00) E OS ANTERIORES (1988), E AS INCERTEZAS EXPANDIDAS CORRESPONDENTES. ....	72
TABELA 15: MÉDIA DOS TEORES DE Hg PARA OS CINCO SEDIMENTOS AQUÁTICOS DA SEGUNDA SÉRIE (1999/2000), COLETADOS AO REDOR DO EMISSÁRIO SUBMARINO. ....	76
TABELA 16: TEOR DE OUTROS ELEMENTOS NOS SEDIMENTOS DA SEGUNDA SÉRIE (1998/2000). ....	80
TABELA 17: RESUMO DAS CONCENTRAÇÕES MÍNIMAS E MÁXIMAS ( $\mu\text{g G}^{-1}$ ) DE Hg, EM SEDIMENTOS DE AMBIENTES AQUÁTICOS NA BAIXADA SANTISTA (COM NÚMERO DE AMOSTRAS REALIZADAS ENTRE PARÊNTESES) ENCONTRADOS EM TRABALHOS DA LITERATURA (CETESB, 2001). ....	81
TABELA 18: CORRELAÇÃO DE PEARSON ( $R$ ) E COEFICIENTE ( $P$ ) ENTRE [Hg] E OS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS SEDIMENTOS DA PRIMEIRA SÉRIE DE SEDIMENTOS AQUÁTICOS DO ESTUÁRIO E DO MANGUEZAL (31 AMOSTRAS). ....	85
TABELA 19: CORRELAÇÃO DE PEARSON ( $R$ ) E COEFICIENTE ( $P$ ) ENTRE [Hg] E OS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS SEDIMENTOS DA SEGUNDA SÉRIE DE SEDIMENTOS AQUÁTICOS DO ESTUÁRIO (46 AMOSTRAS). ....	85
TABELA 20: PRINCIPAIS CORRELAÇÕES ENTRE DUAS VARIÁVEIS DOS SEDIMENTOS DA SEGUNDA SÉRIE DE SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO (46 AMOSTRAS, TODAS COM $P < 0,005$ ). ....	85
TABELA 21: PORCENTAGEM DA VARIAÇÃO TOTAL EXPLICADA PELOS COMPONENTES PRINCIPAIS GERADOS PARA A PRIMEIRA SÉRIE DE SEDIMENTOS COLETADOS. ....	87
TABELA 22 : CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS E OS COMPONENTES PRINCIPAIS GERADOS, PARA A PRIMEIRA SÉRIE DE SEDIMENTOS. ....	88
TABELA 23: COORDENADAS DOS COMPONENTES PRINCIPAIS PARA A PRIMEIRA SÉRIE DE SEDIMENTOS. ....	90
TABELA 24: PORCENTAGEM DA VARIAÇÃO TOTAL EXPLICADA PELOS COMPONENTES PRINCIPAIS GERADOS COM ROTAÇÃO ORTOGONAL VARIMAX, PARA A SEGUNDA SÉRIE DE SEDIMENTOS COLETADOS. ....	93
TABELA 25: CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS E OS COMPONENTES PRINCIPAIS GERADOS, PARA A SEGUNDA SÉRIE DE SEDIMENTOS. ....	94

TABELA 26: COORDENADAS DOS TRÊS PRIMEIROS COMPONENTES PRINCIPAIS PARA A SEGUNDA SÉRIE DE SEDIMENTOS. ....96

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS CONTAMINADAS COM RESÍDUOS SÓLIDOS NA BAIXADA SANTISTA (EM 1999) (CETESB, 2001).....	6
FIGURA 2: LOCALIZAÇÃO DAS INDÚSTRIAS NA REGIÃO DE CUBATÃO (CARVALHO, 1994). ....	10
FIGURA 3: EMISSÃO DE Hg PELAS INDÚSTRIAS DE CLORO-SODA NO OESTE DA EUROPA (1977-2000) (ABICLOR, 2002). ....	19
FIGURA 4: CONSUMO DE Hg PELAS INDÚSTRIAS DE CLORO-SODA NOS ESTADOS UNIDOS (1990-2000) (ABICLOR, 2002). ....	19
FIGURA 5: TECNOLOGIA UTILIZADA NAS INDÚSTRIAS DE CLORO-SODA NO MUNDO (ABICLOR, 2002). ....	20
FIGURA 6: TECNOLOGIA UTILIZADA NAS INDÚSTRIAS DE CLORO-SODA NA EUROPA OCIDENTAL, NOS ESTADOS UNIDOS E NO BRASIL (ABICLOR, 2002). ....	20
FIGURA 7: ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UM ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	29
FIGURA 8: LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS ONDE FORAM COLETADAS AS AMOSTRAS DA PRIMEIRA SÉRIE DE SEDIMENTOS AQUÁTICOS E DO MANGUEZAL NO ESTUÁRIO SANTOS-SÃO VICENTE E BAÍA DE SANTOS. ....	41
FIGURA 9: LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DA SEGUNDA SÉRIE DE AMOSTRAGEM ONDE FORAM COLETADAS AS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS NO ESTUÁRIO SANTOS - SÃO VICENTE E BAÍA DE SANTOS (1998). ....	43
FIGURA 10: LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DA SÉRIE DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS NA BAÍA DE SANTOS NAS CAMPANHAS DE 1999-2000. ....	44
FIGURA 11: FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO PARA A DIGESTÃO DO MERCÚRIO NO SEDIMENTO. ....	47
FIGURA 12: ESQUEMA DA GERAÇÃO DE VAPOR FRIO EM SISTEMA FIA. ....	48
FIGURA 13: GRÁFICO DE CONTROLE DO PROCEDIMENTO PROPOSTO PARA ANÁLISE DE Hg, EM MATERIAL CERTIFICADO. ....	53
FIGURA 14: FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DO PROCEDIMENTO QUE CONTRIBUEM NA INCERTEZA DA DETERMINAÇÃO DO MERCÚRIO NO SEDIMENTO. ....	56
FIGURA 15: DIAGRAMA DE CAUSA E EFEITO (TIPO “ESPINHA DE PEIXE”) NO PROCEDIMENTO DA DETERMINAÇÃO DO MERCÚRIO NO SEDIMENTO. ....	57
FIGURA 16: GRÁFICOS DE CONTROLE DA BALANÇA ANALÍTICA (METTLER, MODELO H54AR). ....	59
FIGURA 17: GRÁFICOS DE CONTROLE DA BALANÇA SEMI-ANALÍTICA (GEHAKA, MODELO BG 400).....	62
FIGURA 18: COMPARAÇÃO DAS INCERTEZAS PADRÃO RELATIVAS DOS PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA INCERTEZA GLOBAL DO MÉTODO. ....	67
FIGURA 19: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA [Hg] SOBREPOSTA A LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DOS SEDIMENTOS DA PRIMEIRA SÉRIE, (1996). ....	73
FIGURA 20: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA [Hg] SOBREPOSTA A LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DOS SEDIMENTOS DA PRIMEIRA SÉRIE, DO MANGUEZAL (1997). ....	74
FIGURA 21: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA [Hg] SOBREPOSTA A LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DOS SEDIMENTOS DA SEGUNDA SÉRIE, (1998). ....	75
FIGURA 22: RESULTADO DA ANÁLISE SAZONAL, APRESENTANDO O VALOR MÉDIO DE Hg OBTIDO EM QUATRO PERÍODOS (1998, VERÃO 1999, INVERNO 1999 E VERÃO 2000).....	76
FIGURA 23: PORCENTAGEM DE VARIÂNCIA OBTIDA PARA A CONCENTRAÇÃO DE Hg E AS CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICA. ....	87
FIGURA 24: PESO DAS VARIÁVEIS NOS TRÊS PRIMEIROS COMPONENTES PRINCIPAIS DA PRIMEIRA SÉRIE DE SEDIMENTOS. ....	89
FIGURA 25: DISTRIBUIÇÃO BIDIMENSIONAL DOS SEDIMENTOS DA PRIMEIRA SÉRIE (31 AMOSTRAS) EM FUNÇÃO DAS COORDENADAS DE DOIS COMPONENTES PRINCIPAIS SIGNIFICATIVOS (CP1 x CP2).....	91
FIGURA 26: DISTRIBUIÇÃO TRIDIMENSIONAL DOS SEDIMENTOS DA PRIMEIRA SÉRIE (31 AMOSTRAS) EM FUNÇÃO DAS COORDENADAS DOS TRÊS COMPONENTES PRINCIPAIS SIGNIFICATIVOS. ....	91
FIGURA 27: PESO DAS VARIÁVEIS NOS TRÊS PRIMEIROS COMPONENTES PRINCIPAIS DA SEGUNDA SÉRIE DE SEDIMENTOS. ....	95
FIGURA 28: DISTRIBUIÇÃO BIDIMENSIONAL DOS SEDIMENTOS DA SEGUNDA SÉRIE (46 AMOSTRAS) EM FUNÇÃO DAS COORDENADAS DE DOIS COMPONENTES PRINCIPAIS SIGNIFICATIVOS (CP1 x CP3).....	97
FIGURA 29: DISTRIBUIÇÃO TRIDIMENSIONAL DOS SEDIMENTOS DA SEGUNDA SÉRIE (46 AMOSTRAS) EM FUNÇÃO DAS COORDENADAS DOS TRÊS COMPONENTES PRINCIPAIS SIGNIFICATIVOS. ....	97
FIGURA 30: DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Hg E DA % DE AREIA E DE LAMA NOS SEDIMENTOS AQUÁTICOS DO ESTUÁRIO, COLETADOS NA 1ª SÉRIE. ....	99

FIGURA 31: DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Hg E DA % DE AREIA E DE LAMA NOS SEDIMENTOS DO MANGUE DO ESTUÁRIO, COLETADOS NA 1ª SÉRIE (1997). .....	100
FIGURA 32: DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Hg E DA % DE AREIA E DE LAMA NOS SEDIMENTOS AQUÁTICOS DO ESTUÁRIO, COLETADOS NA 2ª SÉRIE. ....	101
FIGURA 33: COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE Hg, A GRANULOMETRIA E A PROFUNDIDADE ONDE OS SEDIMENTOS FORAM COLETADOS, EM PONTOS PRÓXIMOS NAS DUAS SÉRIES. ....	102
FIGURA 34: DISTRIBUIÇÃO DE Fe, Al e Hg NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DA 2ª SÉRIE. ....	105
FIGURA 35: DISTRIBUIÇÃO DE Ni, Co, Cd e Hg NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DA 2ª SÉRIE(1998). ....	105
FIGURA 36: DISTRIBUIÇÃO DE Zn, Pb e Hg NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DA 2ª SÉRIE(1998). ....	106
FIGURA 37: DISTRIBUIÇÃO DE Cr, LAMA e Hg NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DA 2ª SÉRIE(1998).....	106

# AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO DOS SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO SANTOS – SÃO VICENTE, NO PERÍODO DE 1996 - 2000

## **1. Introdução:**

### **1.1 Estudo do Meio e Poluição:**

#### **1.1.1 Sedimentos, contaminantes e granulometria :**

Os sedimentos tem sido amplamente utilizados como indicadores ambientais devido à grande capacidade que possuem de incorporar e acumular elementos contaminantes, mesmo quando estes estão presentes na água em baixíssimas concentrações. Como os sedimentos são levados pelos rios para outro curso de água ou para o mar, as análises dos sedimentos em vários pontos de uma região de interesse servem para rastrear fontes de contaminação ou monitorar esses contaminantes (PEREIRA et al., 1998).

Uma vez ocorrida a incorporação ao sedimento de um poluente, na ocorrência de variações nas características físicas e químicas do meio (como: pH, salinidade, conteúdo de quelantes orgânicos, entre outras), poderá haver a liberação do elemento contaminante do sedimento para a fase aquosa. Portanto, mudanças nas condições ambientais, podem transformar os sedimentos em fontes de contaminação (SOARES et al., 1999). Além disso já foi comprovado que para comunidade bentônica, além da coluna d' água, há diferentes vias de exposição aos contaminantes, como ingestão dos sedimentos e também o contato direto (ABESSA, 2002).

O transporte de sedimentos no mar é efetuado basicamente pelas correntes marinhas, sendo o movimento das partículas essencialmente o mesmo dos cursos d'água. Nas baías, há influência das oscilações das marés, dos fluxos assimétricos de água doce e salgada e da deflexão de correntes devido à força de Coriolis (rotação da Terra), sendo a deposição de sedimentos mais complexa. No sistema estuarino, o transporte dos sedimentos pode se assemelhar mais ao dos rios, pois trata-se de um complexo de canais com águas relativamente paradas.

Já nas regiões das entradas dos canais e nos largos existentes, o padrão de sedimentação é mais complexo, devido à variação do movimento das águas.

A agregação de elementos poluentes pelos sedimentos varia com a sua granulometria. Partículas menores possuem maior capacidade de retenção de poluentes (maior área superficial).

A poluição dos sedimentos, intimamente ligada com a poluição das águas, tem origem em diversas *fontes*, dentre as quais se destacam (CETESB, 1999): efluentes domésticos; efluentes industriais; carga difusa urbana e agrícola.

As *fontes* potenciais de poluição estão associadas ao tipo de uso e ocupação do solo. Cada uma dessas *fontes* possui características próprias quanto aos poluentes que carregam. Os esgotos domésticos apresentam compostos orgânicos biodegradáveis, nutrientes e bactérias. Os efluente industriais são muito diversificados, dependendo da atividade industrial exercida. No Estado de São Paulo, em particular na região de Cubatão, essa diversidade faz com que haja uma grande variabilidade dos contaminantes lançados aos corpos de água.

Em geral, o deflúvio superficial urbano contém todos os poluentes que se depositam na superfície do solo das cidades. Quando da ocorrência de chuvas, os materiais acumulados em valas, bueiros, etc., são arrastados pelas águas pluviais para os cursos de águas superficiais, constituindo-se numa fonte de poluição tanto maior quanto mais deficiente for a limpeza pública. Mais crítico ainda é para regiões em que existem atividades portuária ou, ainda, depósito de lixo (lixão).

Já o deflúvio superficial agrícola apresenta características diferentes. Seus efeitos dependem muito das práticas agrícolas utilizadas em cada região e da época do ano em que se realizam a preparação do terreno para o plantio, a aplicação de fertilizantes, defensivos agrícolas e a colheita. A contribuição representada pelo material proveniente da erosão de solos intensifica-se quando da ocorrência de chuvas em áreas rurais.

Os sedimentos aquáticos são formados por partículas de vários tamanhos, e a sua classificação granulométrica pode ser obtida por meio de tamisagem (separação das frações mais grossas das areais por peneiramento) e, depois, para classificação das partículas menores pelo método de sedimentação

diferencial (lei de Stokes) (Norma ABNT, 1984) ou, mais recentemente, por difração de raio laser.

O método por difração de raio laser utiliza um equipamento denominado analisador de partículas, o qual fornece histogramas de classes percentuais com intervalos regulares (partículas com tamanhos variando de 1 a 20  $\mu\text{m}$ ), permitindo uma visualização precisa do tipo de distribuição granulométrica que ocorre na área. Baseando-se nesses resultados, calcula-se a frequência granulométrica. As frações obtidas são classificadas pelos seus limites de diâmetro (mm). Segundo a escala americana do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos para classificação da textura de solos ( ANDRADE & SOUZA), podem ser divididas em sete classes que estão descritas na TABELA 1.

**TABELA 1:** Classificação americana dos sedimentos pelo tamanho dos grãos.

Limite dos Diâmetro dos grãos		Classificação
(mm)	( $\mu\text{m}$ )	
<0,002	< 2	<i>Argila</i>
0,05 – 0,002	50 – 2	<i>Silte</i>
0,10 – 0,05	100 - 50	<i>Areia Muito Fina</i>
0,25 – 0,10	250 – 100	<i>Areia Fina</i>
0,50 – 0,25	500 – 250	<i>Areia Média</i>
1,00 – 0,50	1000 – 500	<i>Areia Grossa</i>
2,00 – 1,00	2000 - 1000	<i>Areia Muito Grossa</i>

A fração dos sedimentos com texturas de *argila* + *silte* é chamada de *lama*. A fração com texturas de *argila* + *silte* + *areia muito fina* é chamada de *lama arenosa*.

A classificação pode ser feita com base em apenas dois componentes da textura, *areia* e *lama* (FLEMMING, 2000), sendo, desta forma, seis os tipos: *areia* ("sand", quando a lama for <5%), *areia ligeiramente lamacenta* ("slightly muddy sand", com 5 a 25% de lama), *areia lamacenta* ("muddy sand", com 25 a 50% de lama), *lama arenosa* ("sandy mud", com 50 a 75% de lama), *lama ligeiramente arenosa* ("slightly sandy mud", com 75 a 95% de lama) e *lama* ("mud", com 95% de lama).

### **1.1.2 Poluição na Baixada Santista:**

A Baixada Santista é a faixa de litoral paulista situada entre Bertioga a nordeste, Mongaguá a sudoeste, Santos no litoral, até a subida da Serra do Mar para o interior. Sua área é de 51.500 hectares, sendo que 5.000 hectares são correspondentes às águas (rios e braços do mar), 6.700 hectares às montanhas, 10.800 hectares ao mangue e 29.000 hectares às áreas remanescentes, incluindo as urbanas de nove cidades (CETESB, 1986). A população permanente é de mais de 1.200.000 habitantes e uma estimativa da população flutuante é que chega a ser de mais de 780.000 habitantes (BONETTI, 2000).

É uma região muito sujeita à poluição devido ao parque industrial de Cubatão, às atividades portuárias (armazenamento e transferências de produtos químicos), às descargas de esgotos domésticos clandestinos, às estações de tratamento de esgotos, aos aterros sanitários, às deposições irregulares de resíduos industriais, às descargas da represa Billings, às alterações físicas da região resultantes de erosão, assoreamento, aterros de canais e manguezais, às intervenções no sistema de drenagem, à agricultura, pecuária, etc. (CETESB, 2001).

No dia 21 de julho de 1978 entrou em operação o Emissário Submarino de Santos, localizado na Praia do José Menino, ajudando, um pouco, no controle da poluição local, pelo menos quanto aos esgotos domésticos. Este emissário possui uma extensão total de 4,1 km, sendo que 900 m pertencem à parte terrestre. Seu diâmetro interno é de 1,75 m. Desta forma, os dejetos da rede de esgotos são lançados no mar da Baía de Santos à 3,2 km das praias. Depois disso, outros emissários foram construídos: Emissário Submarino do Forte do Itaipu e da Vila Tupi, ambos na Praia Grande, e o do Guarujá.

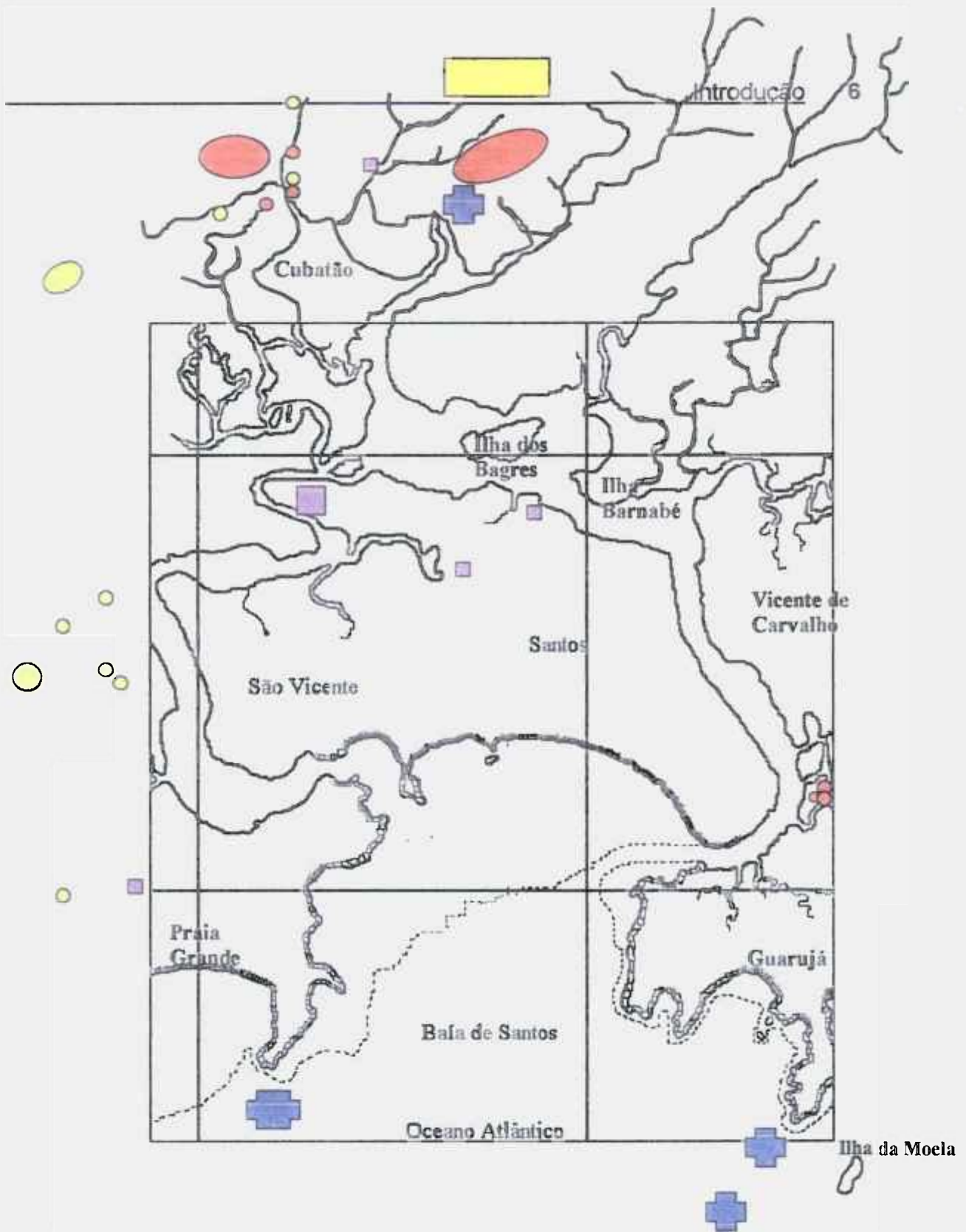
Para a disposição de resíduos sólidos domésticos, na Baixada Santista existem dois aterros sanitário (um em Cubatão e outro no Guarujá) e mais quatro lixões (um na Praia Grande (afluente do Rio Paçabuçu), um em Santos (Alemoa-Rio Casqueiro), um em São Vicente (Rio dos Bagres-Largo da Pompeba) e o dos Pilões, localizado próximo à foz do Rio Pilões com o Rio Cubatão). O Lixão dos Pilões é o mais contaminado, pois inclui a disposição de resíduos perigosos. Ele é

uma importante fonte de poluição (CETESB, 2001). Os lixões localizados no Sistema Estuarino Santos - São Vicente estão sinalizados na Figura 1.

As diversas e numerosas indústrias existentes no local, além de lançarem poluentes em seus efluentes e chaminés, possuem, muitas vezes, seus solos contaminados, principalmente por disposições irregulares de resíduos sólidos industriais. O exemplo mais visível (Estrada Piaçaguera-Guarujá) são as pilhas enormes de gesso acumuladas pelas indústrias de fertilizantes fosfatados (CETESB, 2001).

Na Baixada, também existem locais nos quais são depositados os sedimentos contaminados provenientes das dragagens dos rios do estuário. Por exemplo, o Canal do Porto deve ser dragado pelo menos uma vez por ano para que a profundidade necessária para a passagem dos navios seja preservada. Todo o material dragado é disposto, sem tratamento, no mar em Santos, próximo à Ilha da Moela (CETESB, 2001).

A Figura 1 mostra, também, os locais de disposição de sedimentos contaminados (material resultante de dragagens).



**Figura 1: Localização das áreas contaminadas com resíduos sólidos na Baixada Santista (em 1999) (CETESB, 2001).**

○ = áreas industriais com solos contaminados; □ = Resíduos sólidos domésticos (lixão); ⊕ = Locais de disposição de sedimentos dragados contaminados; ○ = disposição de resíduos industriais; □ = Gesso proveniente de fertilizantes fosfatados;

O Porto de Santos é o maior do Brasil. Situa-se a 10 km da entrada da baía de Santos, possui larguras de 200 a 300 metros e profundidades mínimas variando de 5 a 14 metros. Sua extensão é de cerca de 8 km de comprimento. Um oleoduto de 49 km de extensão interliga o porto, a partir de Alemoa, ao planalto paulista, em Utinga. Sua capacidade de transporte é de 10000 m<sup>3</sup>/dia de gasolina, óleo diesel e querosene; 8000 m<sup>3</sup> de óleo combustível e 6500 m<sup>3</sup> de óleo cru, além da linha destinada ao transporte de gás liquefeito de petróleo (TOMMASI, 1979).

No porto de Santos há vários terminais, dentre os quais se destacam os de cereais, açucareiros, de trigo, de fertilizantes, de granéis sólidos, de granéis líquidos, de inflamáveis (na Ilha Barnabé) e oxidantes. Há, também, terminais de uso privativo, como: os da Cosipa, da Ultrafertil, da Dow Química e outros. As perdas durante as operações de carga/descarga e das lavagens dos "isocontainers" (Maia), constituem-se em fontes de materiais poluentes para as águas do sistema estuarino de Santos. Estas perdas ocorrem, também, além do porto, por toda a sua proximidade onde existem armazéns, silos, depósitos de combustíveis, terminais de petróleo, pátios de manobras, etc. (CETESB, 2001; TOMMASI, 1979). Além disso, há também a poluição provocada pelas tripulações dos navios, pelas suas manutenções (lavagem de porões) e até pela lixiviação dos cascos e tintas.

### **1.1.3 A Bacia do Rio Cubatão, o Estuário de Santos - São Vicente e as Indústrias:**

A bacia do rio Cubatão no litoral do Estado de São Paulo, com uma área aproximada de 27000 km<sup>2</sup> (11% da área de SP), é um emaranhado de rios que deságua no estuário de Santos – São Vicente. O Rio Cubatão, de relativa abundância, localizado entre a cidade de São Paulo e o porto de Santos, teve um papel importante no desenvolvimento sócio econômico da região, e foi um fator determinante na decisão de se instalar um polo industrial no município (CETESB, 1990).

O sistema estuarino Santos – São Vicente compreende a baía de Santos e todo um complexo de rios (Piaçabuçu, Paranhos, Cascalho, Mariana, Cubatão, Perequê, Mogi, da Onça, Quilombo, Jurubatuba, Diana, Santo Amaro, etc.), além dos canais (braços de mar) de Bertioga, dos Barreiros, de Piaçaguera e do Mar Pequeno (São Vicente), que formam, ainda, os Largos da Pompeba, do Caneri e de Santa Rita. Na realidade, não é um estuário clássico, isto é, não é um vale de um rio que é “afogado” quando ocorre elevação do nível do mar. É uma baía acoplada a um sistema estuarino em uma região que, historicamente, é um páleo-arquipélago (formado no período Terciário da era terrestre).

A circulação das águas é basicamente determinada pelas correntes de maré pelos canais, porém ocorrem com águas altamente estratificadas (em camadas). Por toda a região, ao redor das margens dos rios e canais, ocorre os mangues, faixas de terra que ora estão debaixo d'água e ora fora delas. Na região estudada, localizam-se as cidades: Santos, São Vicente, Cubatão, Vicente de Carvalho e Guarujá, e abrange o Porto de Santos e o Parque Industrial de Cubatão, ambos da maior importância do ponto de vista de poluição (BONETTI 2000 ; TOMMASI, 1979 ).

A industrialização desordenada da região e as condições meteorológicas e topográficas inadequadas para a dispersão de poluentes aéreo-dispersos, levaram a diversos problemas de degradação ambiental, notadamente a degradação da mata de encostas da Serra do Mar. Além disso, com as indústrias, as águas receberam uma grande carga poluidora proveniente do lançamento de efluentes industriais sem tratamento adequado, que praticamente eliminaram a vida aquática, destruíram a vegetação e a fauna dos manguezais e tornaram restritivas as atividades recreativas da população local. O crescimento urbano desordenado também acarretou no agravamento do problema devido à proximidade entre as indústrias e as zonas habitadas, aumentando os riscos ligados à liberação acidental de poluentes (CETESB, 1990).

A refinaria Presidente Bernardes, da então Petróleo Brasileiro S.A., foi inaugurada em 1955. Na década de 60 (século 20), aproveitando os insumos da região, vieram a COSIPA e outras indústrias petroquímicas. Entre 1970 e 1976,

foi a vez das instalações de um grande complexo de indústrias fertilizantes. Em 1985, a região abrigava 111 fábricas distintas, sendo 23 indústrias de grande ou médio porte (CETESB, 1990).

As 23 indústrias localizadas no polo petroquímico de Cubatão, cujas localizações estão na Figura 2, mais a DOW QUÍMICA situada próximo à foz do Rio Santo Amaro com o Canal do Porto, no Guarujá, podem ser agrupadas de acordo com o seu tipo. A TABELA 2 traz *alguns exemplos* dos poluentes que as indústrias dessa região emitem (CARVALHO, 1994):

**TABELA 2: Alguns dos poluentes lançados na atmosfera de Cubatão e o tipo de indústrias que os lançam (numeração detalhada abaixo da Tabela).**

Material particulado: 1, 2, 3, 5	Monóxido de carbono (CO): 2,3,4	Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> ):1,2,3,4
Dióxido de nitrogênio (NO <sub>2</sub> ): 2, 4	Óxidos de nitrogênio (NO <sub>x</sub> ): 2, 4	Amônia (NH <sub>4</sub> ): 2 e 4
Gás sulfídrico (H <sub>2</sub> S): 2, 3	Ozono (O <sub>3</sub> ): 1, 2, 3	Fluoretos (F <sup>-</sup> ): 2, 4
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ): 1, 2, 4	Sulfato ferroso (FeSO <sub>4</sub> ): 1	Óxido de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 1, 2
Cianeto (CN <sup>-</sup> ): 1,3	Óxido de cálcio (CaO): 1, 2	Benzeno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ): 1
Óxido bezóico(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH): 3, 4	Fosfato de amônia [(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ]: 2	Fosfato de sódio (Na <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ): 4
Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 2	Cromo: 3	Carbureto de potássio (KC): 4
Enxofre (S): 2	Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ): 3, 4	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> ): 3
Chumbo (Pb): 1, 3	Mercúrio (Hg): 3, 4	Nafta: 3, 4
Estireno : 4	Tetraclóroetileno (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ): 4	Tolueno (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> ): 4

1 = Siderurgia (1 indústria): COSIPA – Cia. Siderúrgica Paulista.

2 = Fertilizante (7 indústrias): COPEBRÁS, IAP, MANAH, TREVO, SOLORRICO, ULTRAFERTIL (FAFER).

3 = Refinaria (2 indústrias): REFINARIA PRESIDENTE BERNARDES; PETROBRÁS.

4 = Química e Petroquímica (11 indústrias): ESTIRENO; RHODIA; ALBA; LIQUID QUIMICA; LIQUID PETROCOQUE; ENGECLOR; CARBOCLORO; UNION CARBIDE; Cia. PAULISTA DE PAPÉIS; TITANOR BRASIL; DOW QUÍMICA.

5 = Minerais não metálicos (3 indústrias): CIMENTO SANTA RITA; GESPA; CONCRETEX.



Além da poluição oriunda da região, segundo a CETESB (1979) os esgotos de São Paulo, lançados no rio Tietê e levados à represa Billings por meio do rio Pinheiros (com tratamento de apenas uma pequena porcentagem dos esgotos) são turbinados na Usina Henry Borden e uma parte é descarregada no Rio Cubatão, pelos Canais de Fuga, aumentando ainda mais a carga poluidora recebida por esta bacia. A partir do início da década de 90, a contribuição dessa usina ao volume de água doce do sistema estuarino passou a ser irregular, pois, por questões ambientais, foi decidida a interrupção do fornecimento de água do reservatório dessa usina para a Baixada Santista. A abertura do fluxo de água dessa usina não é divulgada e, por isso, não se conhece a atual descarga dessa fonte no estuário. Acredita-se que ocorram mais freqüentemente em situações de risco de inundações no Planalto Paulista (BONETTI, 2000).

Vários planos de ação para controle da poluição e recuperação ambiental vêm sendo desenvolvido na região e, desde 1977, a CETESB vem monitorando regularmente as águas da bacia do rio Cubatão e replantando vegetações na região dos manguezais. O primeiro Programa de Recuperação da Qualidade Ambiental de Cubatão, desenvolvido pela CETESB (2001), a partir de 1984, é um intenso controle da poluição do ar, das águas e do solo, envolvendo investimentos da ordem de US\$ 800 milhões, resultou no controle de 89% das 320 fontes de poluição inicialmente atuadas (CETESB, 1990). A redução do lançamento de poluentes industriais de Cubatão nos rios e estuários pode ser vista na TABELA 3.

**TABELA 3:** Relação do lançamento de poluentes industriais de Cubatão nos rios e estuários, em toneladas por ano (CETESB, 2001).

<b>Poluentes</b>	<b>1984 (ton/ano)</b>	<b>1994 (ton/ano)</b>	<b>Redução (%)</b>
Carga orgânica	22.678	1.547	93
Metais pesados	1.467	44	97
Fluoreto	1.276	100	92
Fenóis	27	6	78
Resíduos sedimentáveis	216	22	90

A melhoria da qualidade das águas na bacia proporcionou ao recuperação dos ecossistemas aquáticos e estuarinos, com o reaparecimento de aves, como o guará-vermelho ("VIDA NO MANGUE...", 1999), peixes, crustáceos, e outros organismos aquáticos. Com isso, a população local, de tradição pesqueira, voltou a utilizar o rio Cubatão como fonte de alimento. No entanto, o ressurgimento de peixes e crustáceos não significa que os mesmos estejam próprios para o consumo humano. A presença de alguns poluentes persiste no ambiente, sobretudo nos sedimentos. Isto foi constatado em maio de 1988, através da avaliação preliminar da contaminação pela CETESB da água, sedimento e organismos aquáticos por metais pesados ao longo do Rio Cubatão (CETESB, 1990; CETESB, 2001).

Quanto aos metais pesados, no relatório da CETESB de 2001, foram encontrados os elementos Ni e Zn em organismos marinhos (ostras, siris e caranguejos), em concentrações acima dos limites recomendados para consumo humano. Os elementos As e Cd apresentaram uma distribuição difusa e o Pb apresentou uma aparente estabilização com relação aos estudos anteriores, estando todos os três mais presente perto das fontes industriais. O Cu apresentou uma aparente redução e o Cr apareceu em concentração alta próximo à Cosipa. O Hg aparece distribuído nos sedimentos, mostrando redução nos rios de Cubatão e no estuário de Santos, assim como nos organismos aquáticos, porém, no estuário de São Vicente, está em nível capaz de causar efeito tóxico à biota.

A ocorrência de metais pesados e compostos organoclorados, organofosforados, herbicidas, compostos fenólicos, hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), solventes aromáticos e halogenados, bifenilas policloradas (PCBs), dioxinas e furanos, por exemplo, representam uma ampla classe de substâncias refratárias que não são eliminadas pelo simples controle das fontes poluidoras. Estas substâncias persistem no ambiente e, muitas vezes, por ações de dragagem realizadas no rio Cubatão, se tornam novamente disponíveis para a biota. Estes poluentes podem ter ação mutagênica nos organismos aquáticos ou, ainda, serem metabolizados e então acumulados pelos organismos em concentrações superiores àquelas encontradas no meio (bio-acumulação). Por

esse processo, a concentração de mercúrio é cada vez maior nos animais imediatamente acima da cadeia alimentar, até atingir o topo, isto é, os seres humanos que utilizam em sua alimentação, peixes, crustáceos e moluscos como fonte protéica, e que acabam recebendo a maior carga química tóxica no final desse processo acumulativo denominado “bio-magnificação”.

## **1.2 Objetivo:**

Para a realização deste trabalho, foi necessária a implantação de um sistema de injeção em fluxo para a geração de vapor frio de mercúrio no Laboratório de Caracterização Química do IPEN-CNEN/SP, acoplado a um espectrômetro de absorção atômica (FIA-CV-AAS).

O presente trabalho tem como objetivo principal a avaliação da contaminação por mercúrio de sedimentos aquáticos e de mangue, provenientes do estuário de Santos - São Vicente e da baía de Santos, com a determinação do teor deste elemento em amostras coletadas pelo IO-USP (Instituto de Oceanografia da USP) durante viagens de campo realizadas entre maio de 1996 e maio de 1997 e, também, com amostras de sedimentos aquáticos coletadas entre 1998 e início de 2000 na mesma região.

Como objetivo secundário desse trabalho fizemos a determinação dos elementos Fe, Al, Zn, Ni, Pb, Cd, Cr, e Co na segunda série de sedimentos.

Outro objetivo deste trabalho é o de comparar os resultados obtidos entre essas duas séries, e, por meio de análises estatísticas, verificar uma possível correlação entre a quantidade de mercúrio encontrada e a granulometria ou a presença de outros elementos nestes sedimentos; e, ainda, procurar relacionar a presença do mercúrio com as principais fontes antropogênicas presentes na região.

Para finalizar, como existem dados de análises de mercúrio dessa região realizadas pela CETESB no início da década de 1980 e, mais recentemente, no final da década de 1990, podemos avaliar indícios do processo de recuperação e atual situação do estuário de Santos - São Vicente com relação à contaminação por mercúrio.

### **1.3 Relevância do Trabalho:**

Este trabalho foi realizado em colaboração à duas pesquisas, independentes, associadas ao Instituto de Oceanografia da USP, ambas com a finalidade de estudar a qualidade ambiental do Estuário de Santos - São Vicente.

O aspecto mais relevante deste trabalho, consistiu na contribuição para identificação das áreas do Estuário de Santos – São Vicente que apresentam sedimentos com maior grau de contaminação por mercúrio. Propicia mais dados analíticos, somando-se aos já existentes, dos teores de mercúrio nos sedimentos desta região, contribuindo para alertar quanto aos cuidados ainda necessários a serem tomados na área de segurança química das indústrias de Cubatão, dos efluentes domésticos e lixões, reduzindo o impacto ambiental e consequentemente os riscos à saúde pública. A fim de se obter o almejado desenvolvimento sustentável (*Anexo 1*).

### **1.4 Revisão Bibliográfica:**

#### **1.4.1 O Elemento Mercúrio:**

##### **1.4.1.1. Características, utilização e poluição:**

O mercúrio (Hg), tem aspecto prateado e se apresenta na forma líquida em condições normais de temperatura e pressão, sendo extremamente volátil. Apresentando propriedades físico-químicas que o tornam um elemento muito utilizado em diversas aplicações e, devido à sua toxicidade, é um contaminante ambiental. Sua aparência causa a falsa impressão de que não prejudica a saúde, porém alguns de seus compostos são perigosos pela sua toxicidade e mutagenicidade ( ABICLOR, 2002).

Possui pressão de vapor e densidade elevadas. Amalgama-se com Au, Ag, Na, Cu, Zn, Pb, S, Br, Cl, I, etc. Reage com ácido nítrico e álcool etílico formando o fulminato de mercúrio, que é altamente explosivo e usado na indústria

bélica. Penetra em reentrâncias e poros de diversos materiais como em madeira, telha, tijolo e canos metálicos, por isso dissemina a contaminação no ambiente sem que se perceba a sua presença ( ABICLOR, 2002).

Todo o mercúrio utilizado no Brasil é importado, uma vez que aqui não há minas de extração deste metal. O principal minério de onde o Hg é extraído é o cinábrio (HgS) e é por meio da ustulação (com O<sub>2</sub>) que o Hg puro é obtido (com liberação de SO<sub>2</sub>).

O mercúrio é encontrado em concentrações muito reduzidas em rochas magmáticas, e em concentrações maiores em rochas sedimentares e sedimentos argilosos. Sua acumulação nos solos está relacionada diretamente ao teor de carbono orgânico e de enxofre (CETESB, 2001). O mercúrio, nos sedimentos aquáticos, está relacionado à granulometria (BONETTI,2000).

Em águas oceânicas, o Hg, em condições normais, está presente em concentrações da ordem de 0,001 a 0,004 µg L<sup>-1</sup>. Nos estuários e água costeiras, conforme as características geo-políticas da região, a concentração pode ser maior em relação a do oceano, com um aumento de uma ordem de magnitude. Em estuários fortemente contaminados por Hg (Rio Tejo em Portugal e Minamata no Japão), seu nível nas águas pode atingir cerca de 0,07 a 0,09 µg L<sup>-1</sup> (CETESB, 2001).

O limite adotado no Brasil pelo **CONAMA** (Conselho Nacional de Meio Ambiente) para o mercúrio em água salgada é que a concentração deve ser inferior a 0,1 µg L<sup>-1</sup>. Para os organismos aquáticos, para consumo humano, a concentração permitida é de 0,5 µg g<sup>-1</sup> (CETESB, 2001).

Segundo a legislação canadense (CETESB, 2001) há dois limites que devem ser considerados: o **TEL** (Threshold Effect Level), que indica o nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica; e o **PEL** (Probable Effect Level), que é o nível provável de efeito adverso à comunidade biológica. Para o Hg os níveis canadenses para os *sedimentos* são: os de água doce: **TEL**= 0,17 µg g<sup>-1</sup> e **PEL**=0,486 µg g<sup>-1</sup>; os de água salobra e salinas: **TEL**= 0,13 µg g<sup>-1</sup> e **PEL**=0,696 µg g<sup>-1</sup>. No **Anexo 2**, encontram-se os níveis **TEL** e **PEL** para alguns outros elementos.

A quantidade emitida de mercúrio global por fontes naturais, como vulcões, é da ordem de 2500-5500 toneladas / ano e a emissão antropogênica (provocada pelo homem) é da ordem de 3600-4100 toneladas / ano.

O consumo de combustível fóssil provoca emissão de mercúrio, assim como o uso de praguicida, o garimpo, a indústria de cloro-soda, a disposição ou queima de componentes eletrônicos e lâmpadas de vapor de mercúrio e fluorescente, uso médico, odontológico, produtos de laboratório, ou resíduos, e outras fontes, resultando em uma contaminação séria e difundida no ambiente global.

As indústrias que mais utilizam, ou utilizaram, mercúrio, são as de cloro-soda, de lâmpadas elétricas, pilhas e aparelhos de precisão (termômetros, barômetros, manômetros, válvulas e interruptores de correntes), devido à capacidade de expansão uniforme de seu volume. Atualmente, as indústrias produzem pilhas sem Hg (ABICLOR, 2002).

Nas lâmpadas, a quantidade de mercúrio colocada depende de seu modelo e varia de 12 a 120 mg de Hg. O grande problema é a perda de mercúrio após o descarte final das lâmpadas.

Na década de 90, a garimpagem de ouro era praticada em aproximadamente 17 milhões de hectares no Brasil, com predominância no Pará. Em todos os garimpos de ouro, o Hg é utilizado para amalgamar pequenas partículas de Au e, praticamente toda a quantidade de Hg utilizada é perdida no processo de purificação (por aquecimento) contaminando a flora e a fauna, principalmente os peixes. Estima-se que para cada quilo de ouro produzido são empregados 1,3 Kg de Hg (ABICLOR, 2002).

Alguns solos amazônicos contêm naturalmente grande quantidade de mercúrio inorgânico, e uma explicação para isso seria a de que eles tem idade de 10 milhões de anos, e acumularam grande quantidade de Hg, proveniente das atividades vulcânicas. (DAHER *et al.* ).

A produção de cloro e de soda pode ser feita através de três processos: célula com mercúrio, célula com diafragma de amianto e célula com membrana de troca iônica. Apenas o último processo não é considerado poluente. No Brasil,

apenas duas indústrias instaladas utilizam esse sistema, uma de 1979, no Espírito Santo e outra no Rio Grande do Sul, de 1992. Todas as outras nove indústrias existentes utilizam mercúrio ou diafragma.

As indústrias de cloro-soda produzem materiais necessários à sociedade, aplicados em indústrias desde produtos plásticos até farmacêuticos. O processo por membrana gasta menos energia elétrica, porém o custo da conversão das indústrias existentes não a torna economicamente atrativa. A capacidade global de produção é de 44 milhões de toneladas de cloro e, no Brasil, a produção de NaOH é de 1.483.500 de toneladas.

Até os anos 80 este processo de produção de cloro-soda no Brasil não dispunha do sistema de recuperação do mercúrio metálico, ou seja, os resíduos da área de tratamento de salmoura (mistura de sal e água) e das células de Hg eram despejados diretamente no meio ambiente constantemente. Foram tantos despejos sem controle, que não se tem o cálculo exato da quantidade de mercúrio metálico emitida e/ou despejada no solo, no rio e no ar. Informações dão conta que em 1975, apenas a Carbocloro chegou a consumir 440 gramas de mercúrio por tonelada de cloro produzido. Desta forma estima-se que somente naquele ano foram perdidos cerca de 40 toneladas do metal (BAN MERCURY WORKING GROUP, 2002).

Atualmente, a emissão de Hg dessas fábricas fica abaixo de 1% da emissão global e há vários estudos para sua diminuição: a Figura 3 demonstra a emissão no oeste da Europa (1977-2000). A Figura 4 mostra o consumo de Hg pelas indústrias de cloro-soda nos Estados Unidos (1990-2000). A Figura 5 mostra a tecnologia utilizada no mundo e a Figura 6 na Europa Ocidental, nos Estados Unidos e no Brasil (ABICLOR, 2002).

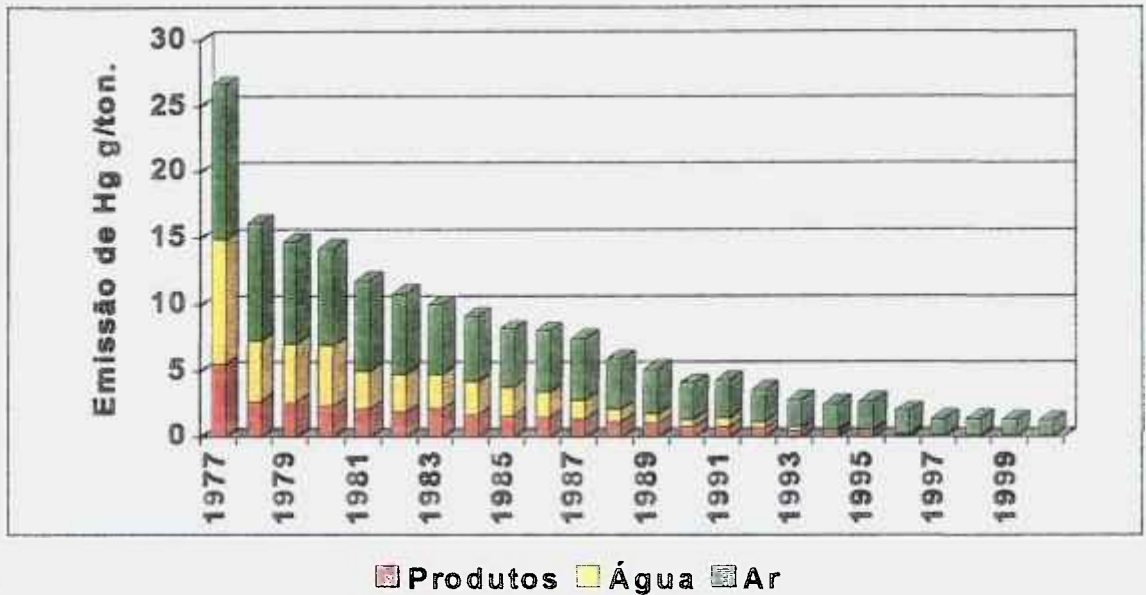


Figura 3: Emissão de Hg pelas indústrias de cloro-soda no oeste da Europa (1977-2000) (ABICLOR, 2002).

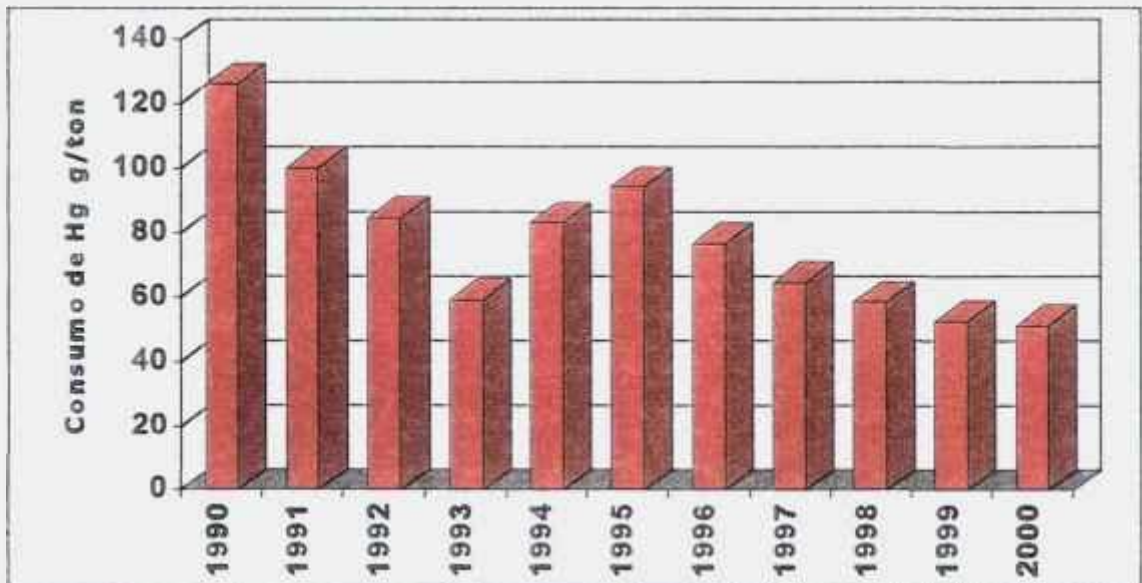


Figura 4: Consumo de Hg pelas indústrias de cloro-soda nos Estados Unidos (1990-2000) (ABICLOR, 2002).

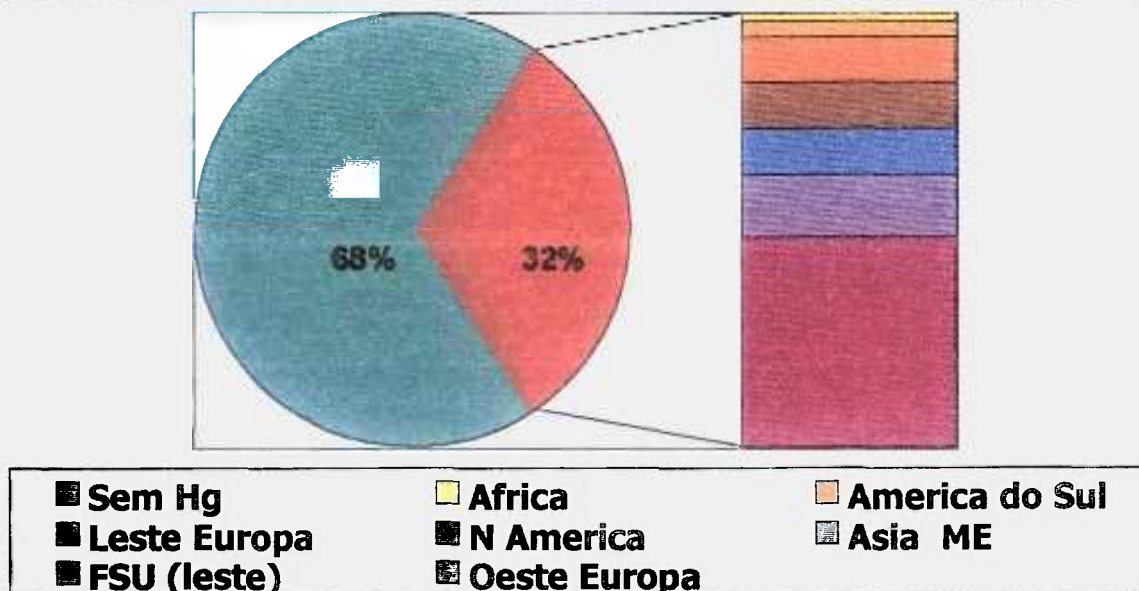


Figura 5: Tecnologia utilizada nas indústrias de cloro-soda no mundo (ABICLOR, 2002).

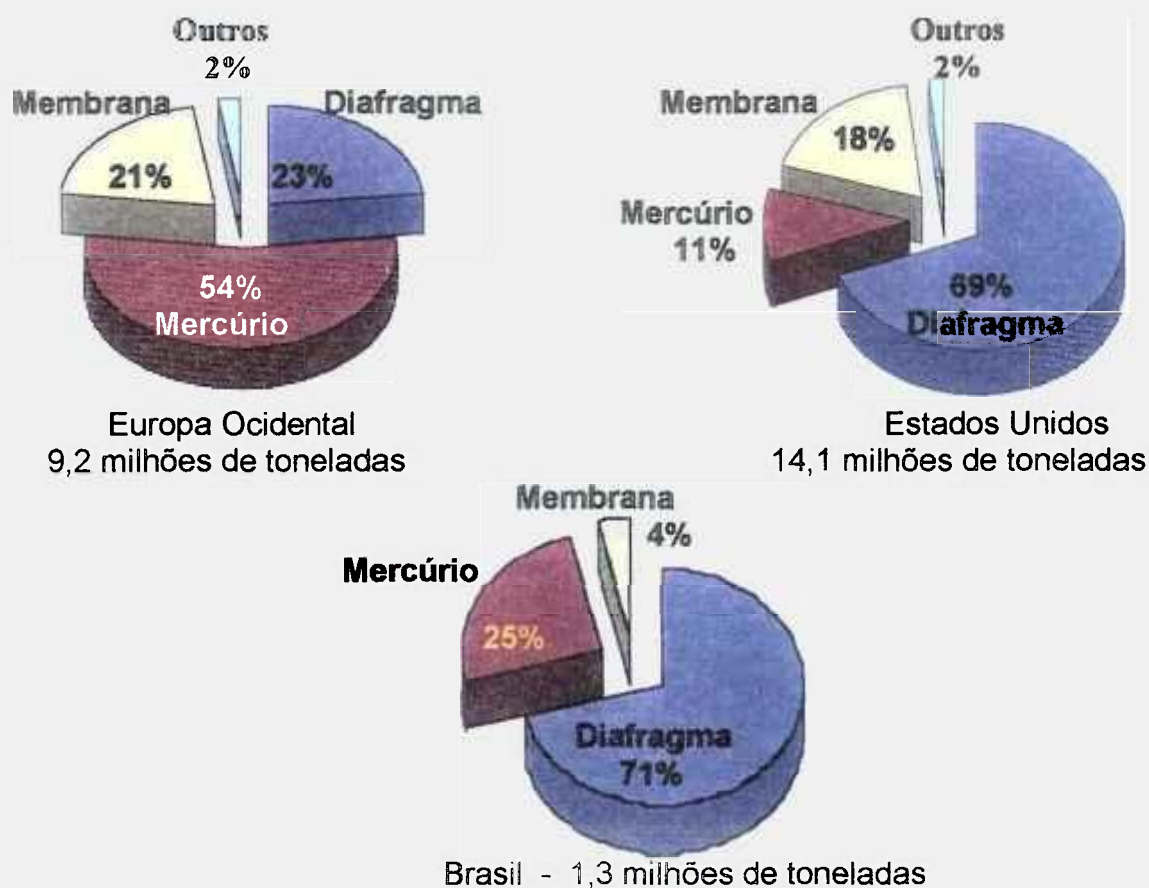


Figura 6: Tecnologia utilizada nas indústrias de cloro-soda na Europa Ocidental, nos Estados Unidos e no Brasil (ABICLOR, 2002).

#### **1.4.1.2. Toxicidade do mercúrio:**

O mercúrio pode ser considerado um dos metais mais tóxicos dentro do universo de substâncias químicas conhecidas, apresentando diferentes graus de toxicidade conforme suas várias formas químicas, porém, estas, ainda não foram totalmente desvendadas pela ciência. Algumas das lacunas a serem preenchidas são: conhecer os reais danos à saúde humana de uma exposição prolongada ao metal, encontrar formas eficazes de recuperar as áreas já degradadas pelo poluente e decifrar o seu ciclo global ou biogeoquímico.

A maioria dos metais pesados tóxicos tende a se bioacumular em níveis inferiores da cadeia alimentar, como algas e moluscos. O metilmercúrio (MeHg), devido à sua rápida absorção e migração pelos tecidos do organismo e, também, à sua forte ligação com proteínas contendo enxofre, sofre o fenômeno de biomagnificação: quanto mais alto o nível trófico do organismo na cadeia alimentar, maior sua concentração (KUCINSKI, 1982).

Nos peixes, o nível de mercúrio letal é alto, quando, nos tecidos, atinge entre 10 e 20 ppm. Por isso eles contaminam as pessoas que os ingerem. No indivíduo, a dosagem de mercúrio não serve para estabelecer diagnóstico. Os níveis podem estar baixos e o quadro da intoxicação por mercúrio estar pronunciado, e vice-versa (ABICLOR, 2002).

Em 1993, uma equipe de pesquisadores, realizaram um trabalho denominado "*Concentrações Sanguíneas de Metais Pesados e Praguicidas Organoclorados em Crianças de 1 a 10 Anos*" (CETESB, 1990). Esta pesquisa foi realizada em crianças que moravam às margens de rios da cidade de Cubatão. Em função dos resultados obtidos, constatou-se que os peixes estavam impróprios para o consumo humano, com teores de chumbo e mercúrio acima dos limites permissíveis, além da ocorrência de contaminação por organoclorados e uma gama de outro POPS (Poluentes Orgânicos Persistentes). Das 251 crianças que compuseram a amostra estudada, foi possível determinar toda a gama dos tóxicos persistentes em 96 % das amostras, bem como os elevados teores sanguíneos de Hg em 224 delas num teor médio  $8,8 / 6,1 \mu\text{g L}^{-1}$  (BAN MERCURY WORKING GROUP, 2002).

O maior acidente envolvendo contaminação pelo mercúrio, descrito a seguir (item 1.4.1.4), ocorreu em Minamata - Japão. Um outro desastre causado pelo mercúrio ocorreu na década de 70, no Iraque. A ingestão de pão contaminado por cereais tratados com compostos mercuriais hospitalizaram 6.530 pessoas e 459 faleceram (ABICLOR, 2002).

#### **1.4.1.3. Bioquímica do mercúrio:**

Quando o metal é lançado no meio ambiente como mercúrio elementar, líquido ou vapor, a forma líquida é praticamente não-reativa: o mercúrio dispersa-se no ambiente e praticamente não se incorpora à cadeia alimentar. Já a forma vapor, após oxidação na atmosfera, retorna sob a forma iônica ( $\text{Hg}^{2+}$ ) pela precipitação atmosférica, sendo, agora, altamente reativa, podendo ser metilada por microorganismos principalmente em lagos de várzea, em reservatórios hidroelétricos e em rios de águas negras, formando o metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}$  ou  $\text{MeHg}$ ) e também outros compostos de Hg como o etilmercúrio (DAHER, 1999).

Na Amazônia, o desmatamento e as queimadas da floresta fazem com que o mercúrio inorgânico, que naturalmente existe em grande quantidade nesses solos, fiquem disponíveis pela erosão e por lixiviação e seja transportado para o sistema aquático, onde ocorre a metilação. A atividade humana, direta ou indiretamente, é essencial para que o metal seja mobilizado para as águas e, eventualmente, incorporado pela biota. Sem desmatamento e queimadas, o mercúrio natural permaneceria nos solos e não causaria danos (DAHER, 1999).

Embora as taxas de metilação do mercúrio em águas e sedimentos sejam pequenas, mesmo em condições ótimas (quase sempre inferior a 5% do mercúrio total) mais de 90% do mercúrio presente em peixes encontra-se na forma de  $\text{MeHg}$ . O funcionamento do ciclo global do mercúrio ainda não está totalmente esclarecido (DAHER, 1999).

A contaminação humana ocorre através do consumo freqüente de peixes, mas os peixes não podem ser banidos da dieta das populações que vivem à beira de rios e lagos no Amazonas. Esse é o item mais importante da dieta desses povos, contém vitaminas A e B e proteínas que não serão adquiridas em outras

fontes de seu cardápio. A solução é a educação nas comunidades pelo conhecimento de quais peixes têm menor concentração de metilmercúrio e a orientação às comunidades ribeirinhas para amenizar a poluição, evitando o desmatamento e as queimadas (DAHER, 1999).

O envenenamento por MeHg no ser humano (doença de Minamata), danifica o sistema nervoso central. Os principais sintomas são: descontrole dos membros, perda do equilíbrio, redução da visão, da fala, do olfato e da audição, além de distúrbios mentais. A doença pode ser adquirida através do consumo de peixes e mariscos contaminados ou pela absorção através da placenta da mãe pelo feto (efeito teratogênico). *Agente teratogênico* (ou *teratógeno*) é qualquer fator ambiental que, agindo durante o desenvolvimento embrionário ou fetal, causa alterações definitivas na forma (defeitos congênitos) ou na função de determinados órgãos. Os efeitos do mercúrio em uma pessoa adulta pode ser reversível, diferentemente do que em um feto ou em uma criança.

Uma característica importante da toxicologia do metilmercúrio é sua grande seletividade pelo sistema nervoso central. A difusão do metal no organismo é tão rápida que praticamente 95% da dose ingerida é absorvida pela corrente sanguínea. O metilmercúrio atravessa sem dificuldade as barreiras biológicas do cérebro, da placenta e do feto.

Essa facilidade de penetração em membranas biológicas, embora ainda não totalmente compreendida, parece estar ligada à reação do MeHg com o aminoácido cisteína, que contém grupos tiol (SH). A estrutura do complexo cisteína-MeHg é muito parecida com a de um aminoácido neutro, a metionina, o que facilita seu transporte através das membranas por carreadores de aminoácidos neutros. É o caso da passagem do elemento do sangue para o cérebro. No cérebro do feto, a atividade de transporte de aminoácidos é cerca de duas vezes mais intensa que no cérebro de adultos, o que torna o feto mais vulnerável ao MeHg (DAHER, 1999). O complexo cisteína-MeHg acumula-se nas células nervosas. Esse complexo cisteína-MeHg também afeta a síntese protéica devido à sua estrutura química similar à da metionina. A metionina é sempre o primeiro aminoácido a iniciar a cadeia peptídica (segmentos que darão origem a

uma proteína). Além disso, o MeHg pode ligar-se a outros grupos SH, principalmente às proteínas relacionadas com o desenvolvimento cerebral (LACERDA,1987).

#### **1.4.1.4. Minamata:**

Em Minamata, Japão, a Nippon, atualmente Chisso Co., era responsável por 50% da produção japonesa de acetaldeído e compostos derivados do ácido acético. A companhia usava sulfato de mercúrio como catalisador na produção do ácido acético e seus derivados, e cloreto de mercúrio para a catálise do cloreto de vinila (KUDO et alli,1998).

Esses procedimentos escondiam, porém, perigos até então desconhecidos. Na época, pouco se sabia sobre a toxicidade do mercúrio, como também se desconhecia a propriedade do metal de se acumular ao longo da cadeia alimentar e atingir os seres humanos. A via preferencial de intoxicação humana pelo MeHg, como já foi dito, é o consumo de peixes contaminados. Em Minamata, Japão, o efluente industrial já continha Hg na forma metilada.

Durante o processo químico de metilação do acetileno, parte do mercúrio também era metilado, formando o metilmercúrio (MeHg), que era liberado em grandes quantidades nos efluentes da fábrica, lançados na baía de Minamata. Por isto, na década de 50, mais de 12 mil pessoas foram contaminadas num dos maiores desastres ecológicos da História (LACERDA, 1987). Fotos de pessoas que sofreram o mal de Minamata podem ser encontrados na internet ([http://www.supridad.com.br/assinantes/geraldoguimaraes/slides/galeria\\_fotos\\_1.htm](http://www.supridad.com.br/assinantes/geraldoguimaraes/slides/galeria_fotos_1.htm)).

Esta catástrofe, conhecida como o Mal de Minamata, começou a ser conhecida em 1953 (mas se iniciou em 1932). Só em 1973, o governo do Japão proibiu o consumo de peixes provenientes da região e investiu milhões de dólares em pesquisas para descontaminar as áreas afetadas (LACERDA, 1987).

Em 1985 o governo japonês gastou cerca de 500 milhões de dólares para remover desta baía todos os sedimentos com [Hg] acima de  $25 \mu\text{g g}^{-1}$ , gerando com isso uma meia vida de descontaminação de 1,83 anos. A partir de 1986 os

sedimentos de superfície vem sofrendo um processo natural de purificação, o que resultou em uma meia vida de descontaminação de 9,5 anos (KUDO et alli, 1998).

Em março de 2001, a baía de Minamata foi liberada, só após três anos consecutivos de minuciosas e rigorosas análises que indicaram a sua recuperação (<http://sites.uol.com.br/acpo94/Mercurio.htm>).

#### **1.4.1.5. O Mercúrio e o Estuário Santos - São Vicente:**

Estudos efetuados pela CETESB, no final da década de 70, mostraram que as seguintes indústrias apresentavam altos índices de Hg em seus efluentes:

- |                               |  |
|-------------------------------|--|
| -Carbocloro S/A (Rio Cubatão) | -Engeclor (Rio Perequê)                    |
| -FAFER (Rio Cubatão)          | -Cia. Santista de Papel (Rio Cubatão)      |
| -Clorogil S/A (Rio Cubatão)   | -Cia. Brasileira de Estireno (Rio Cubatão) |
| -Alba S/A (Rio Perequê)       | -União Carbide do Brasil (Rio Perequê)     |

Constataram que a Carbocloro S.A era a principal fonte poluidora de Hg entre as indústrias instaladas na cabeça do sistema estuarino de Santos–São Vicente. Despejava, por mês, na atmosfera parada do vale do Rio Cubatão, cerca de 58 kg de Hg e, seus efluentes, ainda continham cerca de  $525 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg (TOMMASI, 1979).

Nesse mesmo período, pesquisadores do Instituto Oceanográfico da USP detectaram nos sedimentos desse estuário até  $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$  de mercúrio, concentração inferior à que provocou o “mal de Minamata” ( $29$  a  $200 \mu\text{g g}^{-1}$ ), mas já vinte e cinco vezes maior que o padrão de contaminação máxima recomendável e adotado pelo CONAMA ( $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (KUCINSKI, 1982).

No início da década de 80, pesquisadores da CETESB analisaram mercúrio total em amostragens de sedimentos em 8 pontos da baía de Santos e estuário Santos – São Vicente. A concentração de mercúrio apresentou uma variação de 0,04 a  $1,16 \mu\text{g g}^{-1}$ , sendo que o ponto que apresentou a concentração mais elevada de mercúrio se localizava no canal de Piaçaguera, na cabeça do sistema que recebe a maioria dos efluentes industriais de Cubatão (BOLDRINE, 1987).

No último relatório da CETESB (CETESB, 2001) há contestação dos valores obtidos anteriormente para as concentrações de Hg em águas (de 0,04 a  $7,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) pela própria CETESB, argumentando que “Esses resultados, *provavelmente*,

encerram erros oriundos de interferentes nas águas e limitações dos métodos analíticos, não podendo ser tomados como referência confiável". Porém, confirma os níveis altos encontrados a jusante da indústria Carbocloro ( $3,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e registra a presença de sedimentos contaminados em São Vicente, sem que hajam fontes conhecidas de contaminações, sugerindo aprofundamento dos estudos nos rios contribuintes e no largo da Pompeba. Segundo a ACPO (Associação de Combate aos POPs e Associação de Consciência de Preservação Ocupacional), em 18 de outubro de 2001, o Ministério Público Federal do Brasil impetrou Ação Civil Pública contra a CARBOCLORO - OXIPAR por crimes contra o meio ambiente na Baixada Santista devido à emissão de mercúrio ao meio ambiente (<http://sites.uol.com.br/acpo94/Mercurio.htm>).

#### **1.4.2 Determinação de Mercúrio:**

Há alguns trabalhos que determinam a concentração de Hg em amostras de sedimentos de regiões confinadas, como o estuário Santos - São Vicente (HARLAND et al, 2000) estudaram o estuário de Mersey na Nova Inglaterra, monitorando, por um período de 25 anos (1974-1998), a concentração de mercúrio e outros metais pesados em sedimentos de superfície. Estudaram mais detalhadamente o mercúrio, devido à duas indústrias de produção de cloro-soda, que utilizavam células com cátodo de mercúrio para a produção de cloro. Uma das indústrias operava na região desde 1897 e só em 1974, quando lançava no estuário cerca de 60 toneladas de mercúrio por ano, foi que investiu na construção de uma planta para tratamento de efluentes. Hoje descartam cerca de 0,5 tonelada de Hg por ano. A redução na contaminação foi constatada pela análise de Hg nos sedimentos do estuário, cuja concentração média de  $1,7 \mu\text{g g}^{-1}$  em 1974 caiu para  $0,6 \mu\text{g g}^{-1}$  em 1998. Os autores concluíram que as principais fontes de poluentes foram controladas, mas o problema com a contaminação foi apenas parcialmente corrigido.

Pereira et al., (1998), estudaram uma região confinada da Lagoa de Aveiro (Portugal) e observaram que havia um aumento contínuo de mercúrio na área, apresentando acumulação devido às atividades de uma indústria de produção de cloro e soda cáustica, que operava na região desde a década de 1950.

Schintu e Degetto (1999) encontraram concentrações extremamente altas de mercúrio em amostras de sedimentos localizados em área portuária e industrial da Sardenha, Itália, onde havia uma fundição de Pb-Zn, uma produtora de alumínio e uma usina termo-elétrica.

KUDO et al.(1998), estudaram a contaminação por mercúrio da Baía de Minamata-Japão, monitorando os sedimentos.

WEBER et al (1998), estudaram a conversão de  $Hg^{2+}$  em mono metil mercúrio e dimetilmercúrio em sedimentos de Saltmarsh, e citam experimentos feitos por Berman and Bartha (1986) onde foram adicionados  $Hg^{2+}$  em amostras de sedimentos estuarinos esterilizados em autoclave, sem microorganismos, e outras com sedimentos sem tratamento (ativos), e observaram que a produção de MeHg, foi cerca de 90% maior nos sedimentos ativos.

Na literatura encontra-se diversos métodos com diferentes técnicas instrumentais para determinação de mercúrio inorgânico e orgânico, em baixa concentração, em amostras ambientais. Entre eles temos métodos por análise por ativação com neutrons (VASCONCELLOS et al., 1994); vapor frio acoplada a espectrometria de fluorescência atômica (CVAFS), que apresenta extrema sensibilidade com limites de detecção de  $10^{-6}$  ppm (VEDRINA-DRAGOJEVIĆ et al., 1997); por vapor frio e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de fluorescência atômica (CVAFS) (NGUYEN et al., 1998); por cromatografia gasosa aliada a espectrometria de fluorescência atômica (CG-CVAFS) (LIANG et al., 1996); por geração de vapor frio acoplada a espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (CV-ICP-MS) (BROWN et al., 1995) e a geração de vapor frio acoplado ao espectrômetro de absorção atômica (CVAAS) (NGUYEN et al., 1998; DE MIRABO et al., 1997; e MARTINEZ-GARCIAS et al. 1999)

O método CVAAS, que será usada nesse trabalho, é bastante simples para a determinação de mercúrio, apresenta boa sensibilidade, limite de quantificação de  $0,03 \mu g g^{-1}$ , o que o torna uma técnica adequada para análise de Hg em sedimentos marinhos, visto que o **TEL** para sedimentos marinhos de Hg  $< 0,13 \mu g g^{-1}$ .

### **1.4.3 Espectrometria de Absorção Atômica:**

#### **1.4.3.1. Aspectos teóricos:**

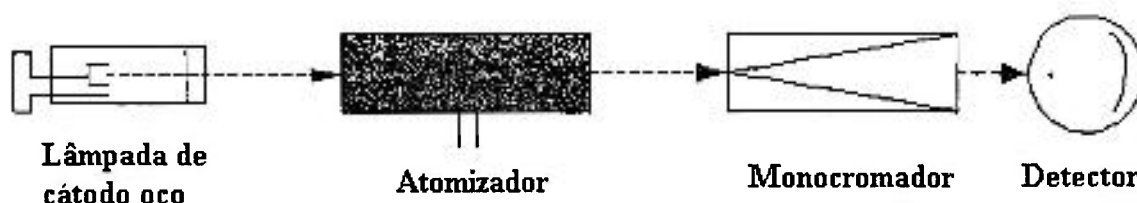
Em espectrometria de absorção atômica (AAS - Atomic Absorption Spectrometry) mede-se a absorção (variação de intensidade) de uma radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte específica, por átomos gasosos no estado fundamental da amostra.

O princípio fundamental da AAS foi enunciado em 1860 por Kirchhoff: "Em condições especiais, todos os corpos podem absorver radiações que eles próprios emitem." Em 1900, Max Planck estabeleceu a lei quântica de absorção e emissão de radiação de um átomo em comprimento de onda definido. Só em 1955, o físico Alan Walsh propôs o conceito da AAS e o primeiro protótipo do equipamento. A base do conceito é que a maior parte dos átomos em uma chama permanece em seu estado fundamental. Assim, um elemento metálico no estado atômico e de vapor, pela transição de seus elétrons para um nível mais energético, absorve a radiação de um certo comprimento de onda específico. A quantidade de radiação absorvida está relacionada com a concentração de átomos do elemento no estado fundamental (OLIVEIRA et al. 1999).

Na espectrometria de absorção atômica, a correlação entre o sinal analítico, registrado pelo aparelho, e a quantidade do analito na amostra é obtida com poucos estágios intermediários: atomização, transporte, absorção e registro da leitura. Durante a atomização térmica, o analito é convertido à fase gasosa e então é transportado para dentro e para fora do atomizador (Figura 7). Nesse processo, forma-se uma camada de absorção transiente com um certo número de átomos. A exposição dessa nuvem de átomos a uma radiação de comprimento de onda específico, proveniente de uma fonte primária (lâmpada de cátodo oco), produz a absorção que, na saída do atomizador, irá se transformar em um sinal elétrico no sistema de leitura. Um monocromador separa as linhas espectrais produzidas pela fonte e as que saem do atomizador, e, geralmente, uma fotomultiplicadora (mais recentemente detectores no estado sólido), transforma a radiação não absorvida em corrente elétrica que é amplificada e medida por um amperímetro. Assim, a forma

resultante da curva de calibração dependerá das características particulares de todos esses processos (GILMUTDINOV et al., 1992).

Os equipamentos modernos são interfaciados a um microcomputador e, por meio deste, controlamos quase todas as funções do AAS, além de se poder escolher o modo de registrar o sinal analítico (absorbância ou concentração em  $\text{g L}^{-1}$ ,  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $\mu\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{mol L}^{-1}$ , etc.), registrar as curvas analíticas de calibração e o coeficiente de correlação dessas curvas, fazer cálculos estatísticos, enfim, de processar uma série de informações necessárias ao controle da qualidade (OLIVEIRA et al. 1999).



**Figura 7: Esquema simplificado de um Espectrômetro de Absorção Atômica.**

A espectrometria de absorção atômica é uma das técnicas mais usadas nas indústrias para controle de processos devido a sua rapidez, reprodutibilidade, sensibilidade e exatidão, para determinações de metais em amostra principalmente na forma de solução. Emprega-se absorção atômica com atomização em chama (FAAS) para elementos ao nível de  $\mu\text{g mL}^{-1}$  (parte por milhão) e termoelétrica em forno de grafite (GF-AAS) ao nível de  $\mu\text{g L}^{-1}$  (parte por bilhão). Em ambas há interferência espectral (emissão e absorção) entre os elementos e, também, da matriz, como ocorre em todas as outras técnicas espectrométricas. As interferências, quando se utiliza forno de grafite, podem ser mais críticas devido às altas temperaturas de trabalho. Assim, muitas vezes necessita-se uma pré-separação dos elementos traços da matriz (FAIRLESS and BARD, 1973 e SNEDDON, et al., 1993).

Quando se emprega espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, sabe-se que a adição de modificadores de matriz, tais como: Ni, Pd ou Mn, melhoram os limites de detecção de certos elementos ou, ainda, reduzem interferências. Por exemplo, elementos como Pb, Sn e In formam compostos intermetálicos, com o Pd adicionado, no processo de aquecimento ou no início do

atomizador. Desta forma, a pressão de vapor das ligas abaixam e causam atomização próximo ou ligeiramente acima ao ponto de fusão dos compostos intermetálicos, tornando-se mais restrita a faixa de temperatura na qual os analitos são determinados. Por exemplo, a atomização do Sn, sem modificador, começa a 1150K e termina em 1900K. Contudo, com a adição de Pd, a temperatura efetiva de atomização começa ao redor de 1600K e termina por volta de 1700K. A formação de ligas pode causar, algumas vezes, fenômenos de “flash” ou atomização explosiva. Por outro lado, o Pd aumenta a temperatura de queima da matriz, reduzindo interferência (OUSHI et al.,1994).

#### **1.4.3.2. Aspectos históricos:**

O uso dos AAS cresceu muito na segunda metade da década de 60, após a proposta de Amos e Willis de se utilizar chama proveniente da mistura dos gases de óxido nitroso com o acetileno. a temperatura da chama é de 2700°C e suas características redutoras permitiram a atomização de diversos elementos refratários que não se atomizavam eficientemente na chama proveniente da mistura do ar com o gás acetileno (2200°C) (OLIVEIRA et al. 1999).

Em 1959, Boris V. L'Vov utilizou um forno de grafite como atomizador termoelétrico, mas só em 1979 é que esta técnica foi bem aceita, após Slavin e colaboradores terem proposto condições fornos com plataformas de temperaturas estabilizadas (STPF–Stabilized Temperature Platform Furnace) (OLIVEIRA et al. 1999).

Uma desvantagem da GF-AAS é a baixa frequência analítica que possui, dependendo do tempo necessário de aquecimento para determinação de um elemento. Por isso surgiu mais recentemente a espectrofotometria de emissão atômica com plasma acoplado capacitivamente em forno de grafite (GFCCP-AES) e a espectrofotometria de absorção atômica com determinação simultânea (SIMAA).

Desde 1969 as aplicações da AAS foram ainda mais ampliadas, com a geração de hidretos gasosos dos elementos: As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn e Te, com a posterior atomização em uma célula de quartzo aquecida (OLIVEIRA et al. 1999).

Em 1963, foi proposta a determinação de mercúrio pelo método da geração do vapor frio (CVAAS), que consiste na redução dos íons de  $\text{Hg}^{+2}$  a  $\text{Hg}^0$  (no estado fundamental), com seu posterior transporte para uma célula de quartzo colocada na posição do atomizador.

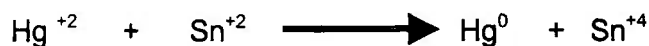
#### **1.4.3.3. Geração de vapor frio acoplado ao espectrômetro de absorção atômica (CVAAS):**

O método CVAAS, que será usado neste trabalho para a determinação de mercúrio é simples, apresenta boa sensibilidade e baixo limite de detecção ( $0,03 \mu\text{g g}^{-1}$ ), o que o torna adequado para análises de sedimentos marinhos. Os sedimentos são considerados não contaminados quando a concentração de Hg for inferior a  $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ .

O agente redutor utilizado para a determinação do mercúrio pode ser o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), que reduz o  $\text{Hg}^{+2}$  presente ao estado metálico ( $\text{Hg}^0$ ) de acordo com a equação:



Pode-se, também, utilizar o cloreto estânico ( $\text{SnCl}_2$ ) para a redução do mercúrio que ocorre de acordo com a seguinte equação:



Em ambos os casos, o mercúrio ( $\text{Hg}^0$ ) na forma de vapor formado apresenta alta pressão de vapor e é arrastado por um fluxo de gás argônio até uma célula de quartzo.

Na célula, o vapor de mercúrio absorve parte da radiação emitida por uma lâmpada de mercúrio, que, como já foi dito, é proporcional à concentração de mercúrio na amostra.

Utilizando-se borohidreto de sódio (reductor muito forte) obtemos maior sensibilidade, pois este libera o  $\text{Hg}^0$  na forma de vapor da fase líquida com maior facilidade (MADRID et al., 1994). Entretanto, é necessário que amostra a ser

analisada esteja livre de vários interferentes, como os elementos: Ag, Au, Pt, Pd, Cu, Ni e Pb, que afetam significativamente o sinal analítico do mercúrio (MARTINEZ-GARCÍAS et al.1999; e MADRID et al., 1994). Os quatro primeiros (Ag, Au, Pt e Pd) são, também, reduzidos para a suas formas metálicas ( $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Pt}^0$ ,  $\text{Pd}^0$ ) e, estas, formam amalgamas com o  $\text{Hg}^0$ , reduzindo o sinal analítico.

Portanto, o mais indicado nas análises de sedimentos (material complexo) é a utilização de cloreto estanoso (redutor mais fraco), o qual não produz esse tipo de interferência.

## **1.5 Validação de Resultados Analíticos:**

### **1.5.1 Introdução:**

Validação é a comprovação, através dos meios e critérios objetivos que um laboratório possui, para demonstrar que o ensaio que executa conduz a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida.

O INMETRO, no documento DOQ-CGCRE-008 (2002), orienta sobre os critérios usados na validação de um método analítico, os quais devem ser: especificidade e seletividade; faixa de trabalho e faixa linear; linearidade; sensibilidade; limite de detecção (LD); limite de quantificação (LQ); exatidão e tendência; precisão; robustez e incerteza da medição.

Um método que produz resposta para apenas um analito é chamado específico. Um método que produz respostas para vários analitos, mas que pode distinguir a resposta de um analito da de outros, é chamado seletivo. Entretanto, os termos especificidade e seletividade são freqüentemente utilizados indistintamente.

O efeito de erros constantes (interferências) e erros proporcionais (efeito matriz) podem ocorrer ao mesmo tempo. Uma vez conhecidos, estes problemas podem ser superados através de adição-padrão ou por mudanças no pré-tratamento, separação, ou detecção do método.

Deve-se preparar um branco com adição de concentrações variadas do analito, com o objetivo de identificar, inicialmente, por observação visual, a faixa

linear aproximada e os limites superior e inferior da faixa de trabalho, confirmando a linearidade.

A linearidade é a habilidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, em uma dada faixa de concentração.

O *LD* indica a menor concentração do analito que pode ser detectado pelo método. Para a validação de um método analítico, segundo o INMETRO, é normalmente suficiente fornecer uma indicação do nível em que a detecção do analito começa a ficar problemática, ou seja, é definido como “média do branco + 3s”, onde S é o desvio padrão das determinações, considerando análise de sete ou mais amostras de branco.

O *LQ* é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade (“trueness”). Pode ser considerado como sendo a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco mais 5, 6, ou 10 desvios-padrão. Também é denominado de “Limite de Determinação”.

A exatidão do método é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. A tendência pode ser expressa como recuperação analítica (valor observado / valor esperado). A tendência deve ser corrigida ou demonstrada ser desprezível.

Os procedimentos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são: uso de material de referência, participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação.

A precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes repetidos de uma mesma amostra ou padrão, em condições definidas. As duas formas mais comum de expressá-la são por meio da repetibilidade e a reprodutibilidade, sendo usualmente expressa pelo desvio padrão.

A robustez de um método de ensaio mede a sensibilidade que este apresenta face a pequenas variações. Um método diz-se robusto se revelar praticamente insensível a pequenas variações que possam ocorrer quando esse está sendo executado.

Os estudos de validação produzem dados de desempenho global do método e fatores de influência individuais que podem ser aplicados à estimativa da incerteza associada aos resultados analíticos.

Todos os fatores envolvidos em todas as etapas intermediárias devem ser considerados, tais como: amostragem; condições ambientais; calibrações de balanças (incerteza na massa), balões volumétricos (incerteza no volume), pipetas e micropipetas (incerteza nas alíquotas pegadas); interferentes e efeito matriz; calibração e curvas analíticas (incerteza nos valores de referência); e o equipamento utilizado (variações randômicas).

Um resultado analítico representa sempre um valor médio, isto é, uma estimativa do valor verdadeiro e, deste modo, só é representativo quando estiver acompanhado do valor da incerteza associada.

A incerteza da medida pode ser definida como “um parâmetro associado com o resultado da medida, que caracteriza a dispersão dos valores que razoavelmente são atribuídos para o mensurando” (EURACHEM/CITAC GUIDE, 2000).

### **1.5.2 Incerteza global associada:**

Como o valor mensurado  $Y$  é sempre determinado a partir de  $N$  outras grandezas  $X$ :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_N)$$

Vários conceitos estatísticos devem ser utilizados para a identificação das fontes de incerteza, como média aritmética, variância experimental e desvio padrão experimental da média. Essas definições e as relações que representam estão descritos no trabalho de Buchmann, (2000), no qual foi baseado o processo de cálculo das incertezas apresentados neste trabalho.

Dois tipos de incerteza são definidos:

- TIPO A: provenientes de efeitos aleatórios, estimada a partir de experimentos do tipo repetitivo (distribuição gaussiana), sendo sua estimativa quantificada em termos do desvio padrão dos valores medidos.

- TIPO B: obtida através de um julgamento científico, baseado em todas as informações possíveis sobre a variabilidade da grandeza medida. É considerada como uma aproximação do desvio padrão. Sua raiz quadrada é uma aproximação da variância e é obtida assumindo-se uma curva de distribuição retangular ou triangular da probabilidade, baseada nas informações que se possui.

Para se estimar a incerteza global, é necessária a consideração de cada fonte de incerteza, seja do tipo A ou B, obtendo separadamente a contribuição de cada fonte, de cada componente da incerteza.

Alguns termos de incerteza são definidos como sendo:

- Incerteza padrão ( $u_i$ ) é aquela representada pelo desvio padrão estimado (pela variância). Pode-se determinar a incerteza padrão relativa dividindo-se o valor obtido da incerteza pelo valor da variável;
- Incerteza padrão combinada ( $u_c$ ) é quando se utiliza o método da raiz quadrada da soma dos quadrados da incerteza padrão de todos os componentes;
- Incerteza expandida ( $U$ ) é quando a incerteza padrão combinada é multiplicada por uma constante ( $k$ ) que depende do nível de confiança. Para que seja de 95% a confiança do valor medido estar no intervalo,  $k = 2$ .

Para se obter as incertezas associadas à metodologia empregada, seguiram-se os seguintes passos:

- descrição das etapas envolvidas em fluxograma;
- relação das variáveis utilizadas para o cálculo do valor final obtido (mensurando);
- formação da chamada “espinha de peixe”, ou seja, um diagrama causa e efeito com a identificação das fontes de incerteza;
- quantificação das várias incertezas associadas;
- cálculo das incertezas dos resultados finais (incerteza global).

## **1.6 Tratamento Estatístico dos Dados:**

A avaliação da qualidade ambiental consiste no levantamento de um grande número de dados. A aplicação de análise estatística, como a dos componentes principais, é recomendada para integração dos resultados, verificando suas combinações, de modo a facilitar a interpretação destes dados.

A estatística manipula e investiga problemas associados às medidas múltiplas. Assim, o tratamento pelos recursos da estatística das várias características dos sedimentos, como o teor de Hg e de outros parâmetros químicos como teor de outros elementos, de  $\text{CaCO}_3$ , C, N e S, e, também, de parâmetros sedimentológicos, como a granulometria, permite a verificação da existência, ou não, de correlação entre os diversos fatores estudados.

Correlação é uma medida de similaridade, e associação entre duas variáveis, que é muito utilizada como recurso de análise estatística de componentes multivariados em química. Toda correlação linear deve ser usada com cautela, sendo que, primeiramente, deve-se visualizar por meio de gráficos das duas variáveis (x versus y), a distribuição dos pontos e se é razoável a proposição de uma relação linear entre elas.

Em um gráfico da densidade das probabilidades das medidas em uma distribuição normal padrão, ou gaussiana, visualizamos a distribuição de probabilidades de ocorrência de erros nas medições. Essa distribuição é um dos modelos fundamentais da estatística, sendo a variável central o valor médio, com densidade de probabilidade máxima, e com queda pronunciada para ambos os lados. Na distância de mais de três desvios padrão da média, para ambas as direções, a probabilidade praticamente se reduz a zero (a probabilidade da medida cair dentro do intervalo  $\bar{x} - 3s < \bar{x} < \bar{x} + 3s$  é de 99,73%).

Na prática existem tabelas de distribuição  $t_{N-1}$  de Student, onde estão tabeladas as áreas das *caudas da curva* de distribuição normal. Quando a soma das duas caudas, da direita e da esquerda, dá 5 % da área total significa que 0,0250 do total (2,5%) estão distribuídos para cada lado e esta é a probabilidade de um valor cair fora do intervalo considerado, isto é, 95% das medidas estarão dentro

deste intervalo. O índice N-1 (grau de liberdade) lembra que a distribuição depende do tamanho da amostragem. Para se obter o número de casos esperados, multiplica-se a probabilidade pelo número total de amostras (MICROSOFT-SPSS, 1999).

Sempre que se determinam correlações entre medidas deve-se verificar se o nível de significância, ou de confiança,  $p$  é menor do que 0,0005 (probabilidade 99,9%), indicando que a hipótese de que a correlação seja zero deva ser rejeitada.

Uma correlação muito empregada é a correlação de Pearson, através do coeficiente  $r$ , com o qual se mede a força da relação linear entre dois valores quantitativos. Os valores do coeficientes  $r$  não são expressos nas unidades dos dados, mas no intervalo entre  $-1$  e  $1$ , pois são os valores das covariâncias normalizadas (divididas pelo desvio padrão da variável correspondente). O valor da correlação, é o mesmo se trocarmos as medidas do eixo  $x$  com as de  $y$ .

A fórmula de  $r$  seria:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y})}{(n-1)s_x \times s_y}$$

onde:  $N$  é o número de amostras e  $s_x$  e  $s_y$  são os desvios padrões das duas variáveis  $x$  e  $y$ .

Podemos verificar se existe correlação entre os parâmetros físico-químicos e sedimentológicos por meio da obtenção de uma matriz numérica, com fixado nível de confiança (por exemplo: 0,005), usando-se o coeficiente de Pearson, que pode ser colocada em gráfico, a fim de se verificar uma possível associação entre a distribuição de mercúrio e outras informações sobre os sedimentos.

O coeficiente  $r$  pode ser de três tipos: positivo (quanto mais próximo de  $1$  mais próximos estão os pontos e maior a interdependência positiva entre os pontos); negativo (para reta com inclinação contrária e, quanto mais próximo de  $-1$  mais próximos estão os pontos, mas com uma interdependência negativa, isto é, um valor diminui enquanto o outro aumenta); e sem relação, quando está próximo de zero (pontos espalhados que são linearmente independentes) (ADANS, 1995).

Com o emprego do programa computacional *SPSS* ("Statistical Package for the Social Sciences") pode-se fazer os mais variados tipos de cálculos estatísticos com muita rapidez e facilidade.

Quando se tem uma série de amostras nas quais se determinam vários parâmetros, pode-se utilizar a denominada análise multivariada, que consiste de métodos estatísticos para se analisar mais de uma variável simultaneamente.

O objetivo da análise estatística multivariada é o de encontrar uma maneira simplificada de representar os dados em estudos e examinar a interdependência (ou a independência total) entre as variáveis. Isto pode ser obtido através de combinações lineares (ou não) das variáveis independentes, dispondo-as em outro conjunto ("cluster") independente, e/ou, se possível, em um conjunto de menores dimensões.

Pode-se calcular, a partir de uma matriz de dados, uma outra matriz de várias maneiras: uma matriz simétrica (através da soma dos quadrados dos elementos da matriz ou dos seus produtos), ou uma matriz com as correlações existentes entre as variáveis, ou ainda uma matriz das variâncias ou co-variâncias. Pode-se, também, modificar as matrizes de modo que se extraia uma matriz básica com estrutura mais geral.

A aplicação da rotação ortogonal (Varimax) na análise dos componentes principais (CP) determina grupos de CP, ordenados por colunas para as variáveis (parâmetros), com cujos resultados podemos construir gráficos bidimensionais com os novos grupos como CP1 x CP2; CP1 x CP3 e CP2 x CP3 (todas as combinações possíveis com o número de grupos que o programa fornece) ou tridimensionais a fim de se visualizar mais facilmente a distribuição dos elementos e de se verificar a proximidade ou dispersão dos pontos das variáveis (mercúrio, amostras, etc.) no espaço.

## **2. Parte Experimental:**

### **2.1 Apresentação da Área de Estudo:**

Uma série de amostras de sedimentos aquáticos de superfície foi coletada, pelo Instituto de Oceanografia da USP (IO-USP), entre os anos de 1996-1997, em 16 pontos do sistema estuarino de Santos - São Vicente e mais 15 sedimentos do manguezal existente ao redor do estuário, cujas localizações estão descritas na TABELA 4 e TABELA 5 e demonstradas na Figura 8.

Outra série de 26 sedimentos de superfície foi coletada, também pelo IO-USP, em julho de 1998, abrangendo, além da área anteriormente amostrada, também as praias do Guarujá e o Canal de Bertioga. As localizações estão descritas na TABELA 6 e demonstradas na Figura 9. Como referência, foram amostrados sedimentos de Ilha Bela (praia Engenho D'água) e da Ilha Anchieta (praia Enseada de Palmas). Os pontos na saída e ao redor do Emissário Submarino na Baía de Santos (15,17,18,19 e 21) e um de referência (de Ilha Bela) foram amostrados novamente no verão e no inverno de 1999 e, ainda, no verão de 2000. No total foram 46 amostras. Estes pontos, como podem ser vistos no mapa da Figura 10, foram denominados respectivamente, 4, 2, 1, 5 e 3.

**TABELA 4:** Localização dos pontos onde a primeira série de sedimentos aquáticos de superfície foi amostrada, com coordenadas geográficas e profundidade da água nas estações de coleta (maio/1996).

N° do Ponto	Localização no Estuário Santos – São Vicente	Latitude (°S)	Longitude (° W)	Prof. (m)
1	Baía de Santos (Ilha de Santo Amaro)	24,0109	46,3257	10,0
2	Baía de Santos – saída do emissário	24,0044	46,3451	10,0
3	Baía de Santos (Praia Grande)	24,0221	46,3822	9,2
4	Baía de Santos (próximo à praia)	23,9761	46,3323	4,0
5	Entrada do Canal do Porto	23,9855	46,2924	4,0
6	Meio do Canal do Porto	23,9376	46,3130	14,0
7	Canal do Porto (entrada do Canal de Bertiooga)	23,9225	46,3051	4,0
8	Canal do Porto (próximo ao Largo de Sta. Rita)	23,9208	46,3443	2,0
9	Canal de Piaçaguera-próximo às indústrias de Cubatão	23,8815	46,3750	4,0
10	Canal de Piaçaguera -próximo às indústrias de Cubatão	23,8950	46,3773	2,0
11	Largo do Caneri	23,9190	46,3685	2,0
12	Canal dos Barreiros	23,9190	46,3992	6,5
13	Largo da Popeba	23,9347	46,3882	0,9
14	Largo da Popeba	23,9367	46,4250	2,5
15	Estuário de São Vicente	23,9633	46,4250	2,5
16	Mar Pequeno (Estuário de São Vicente)	23,9775	46,3950	2,2

**TABELA 5:** Localização dos pontos onde a primeira série de sedimentos dos manguezais foi amostrada, com coordenadas geográficas(05/1997).

N° do Ponto	Localização dos pontos no manguezal do Estuário Santos – São Vicente	Latitude (°S)	Longitude (° W)
17	Complexo Industrial de Cubatão, Canal Piaçaguera	23,8932	46,3733
18	Complexo Industrial de Cubatão, rio Piaçaguera	23,8853	46,3608
19	Complexo Industrial de Cubatão, rio Piaçaguera	23,8740	46,3649
20	Complexo Industrial de Cubatão, rio Moji	23,8823	46,3818
21	Complexo Industrial de Cubatão, Ilha Piaçaguera	23,8945	46,3902
22	Complexo Industrial de Cubatão, (outro lado) Ilha Piaçaguera	23,9016	46,4019
23	Complexo Industrial de Cubatão (mais interno ao Estuário)	23,9013	46,4101
24	Complexo Industrial de Cubatão, (mais interno ao Estuário)	23,9067	46,4146
25	Ilha Piaçaguera	23,9147	46,3885
26	Rio Jurubatuba	23,9088	46,3054
27	Rio Diana	23,9177	46,2968
28	Ilha Barnabé	23,9233	46,3201
29	Largo da Popeba	23,9325	46,4218
30	Canal dos Barreiros	23,9434	46,4308
31	Canal dos Barreiros	23,0969	46,4510

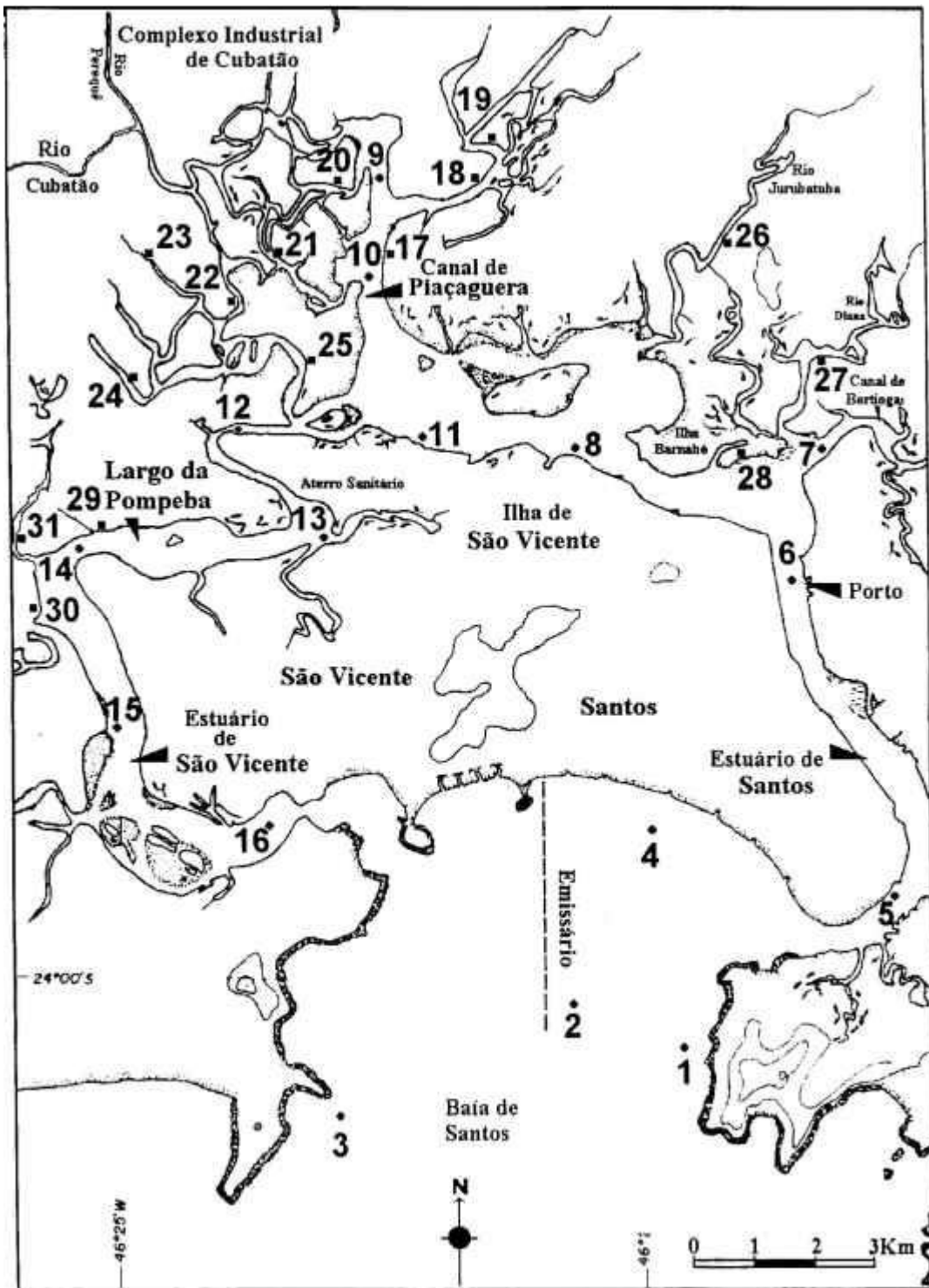


Figura 8: Localização dos pontos onde foram coletadas as amostras da primeira série de sedimentos aquáticos e do manguezal no estuário Santos-São Vicente e baía de Santos.

**TABELA 6: Localização dos pontos onde a 2ª série de sedimentos foi amostrada (1998–1999/2000), com coordenadas geográficas e profundidade da água nas estações de coleta.**

Nº do Ponto	Localização no Estuário Santos – São Vicente	Latitude (°S)	Longitude (°W)	Prof. (m)
1	Entrada do Canal do Porto	23,9899	46,3057	10
2	Meio do Canal do Porto	23,9833	46,2843	10
3	Mais internamente ao Canal do Porto	23,9560	46,3023	9
4	Confluência do Canal do Porto e do Canal de Bertioga	23,9333	46,3082	6
5	Canal do Porto (próximo ao Largo de Sta. Rita)	23,9067	46,3392	4
6	Largo do Caneri	23,9085	46,3708	8
7	Canal de Piaçaguera - próximo às indústrias de Cubatão	23,8916	46,3732	9
8	Canal de Piaçaguera -próximo às indústrias de Cubatão	23,8717	46,3630	6
9	Largo da Popeba (Estuário de São Vicente)	23,9202	46,4015	5
10	Largo da Popeba	23,9335	46,3860	4
11	Estuário de São Vicente	23,9213	46,4255	6
12	Mar Pequeno (Estuário De São Vicente)	23,9713	46,4178	2
13	Baía de São Vicente	23,9728	46,3840	2
14	Baía de Santos (depois da Ilha Porchat)	23,9858	46,3557	6
15(4)*	Baía de Santos (à oeste do emissário, antes da saída)	23,9858	46,3430	7
16	Baía de Santos (Embaré)	23,9858	46,3340	6
17(2)*	Baía de Santos (ao sul do emissário)	24,1817	46,3557	11
18(1)*	Baía de Santos – saída do emissário	24,1817	46,3430	11
19(5)*	Baía de Santos (ao norte do emissário, Canal do Porto)	24,1817	46,3340	10
20	Entrada da Baía de Santos	24,0300	46,3557	10
21(3)*	Entrada da Baía de Santos (à leste do emissário)	24,0300	46,3430	12
22	Entrada da Baía de Santos	24,0300	46,3340	13
23	Guarujá	24,4183	46,3015	18
24	Canal de Bertioga	23,9217	46,2373	3
25	Entrada do Canal de Bertioga	23,9863	46,1370	2
26	Guarujá (Praia do Éden)			
27	Engenho D'agua (Ilha Bela)	23,7701	45,3592	1,5
28	Enseada de Palmas (Ilha Anchieta)	23,5062	45,0667	4

\* = nº do ponto correspondente nas coletas subseqüentes.

**Sedimentos de Referência**

- 27- Engenho D' água (Ilha Bela)
- 28- Enseada de Palmas (Ilha Anchieta)

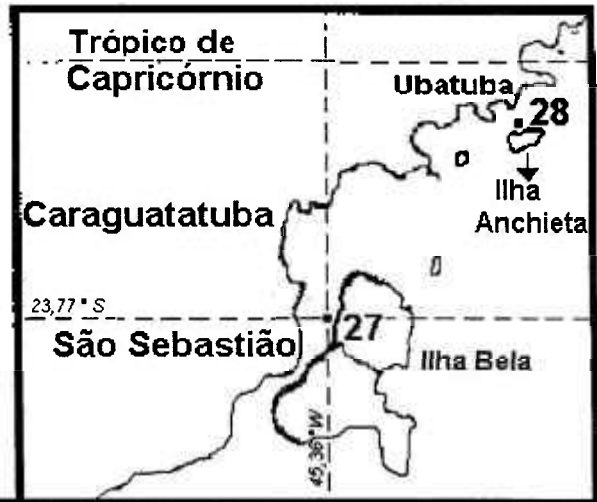


Figura 9: Localização dos pontos da segunda série de amostragem onde foram coletadas as amostras de sedimentos no estuário Santos - São Vicente e baía de Santos (1998).

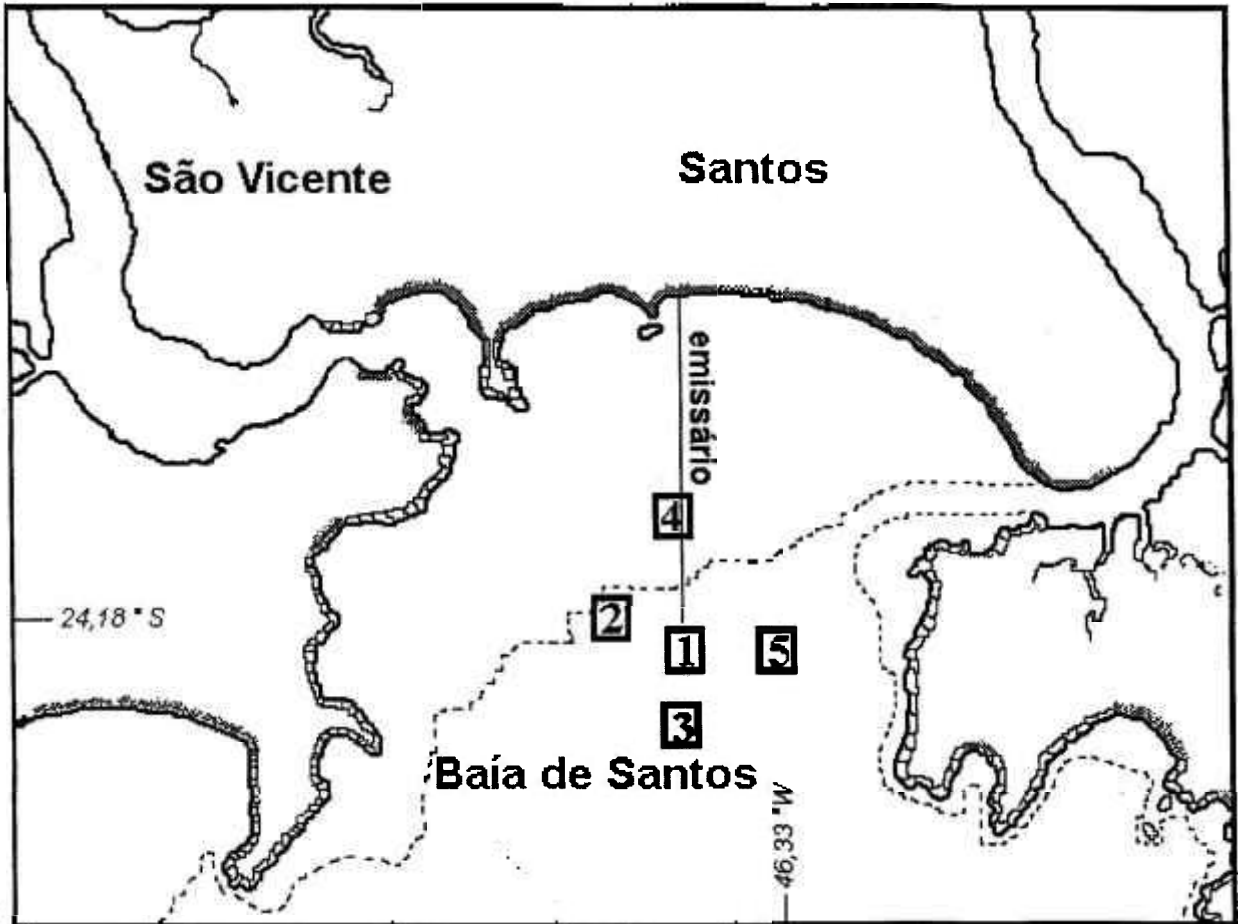


Figura 10: Localização dos pontos da série de amostragem de sedimentos na baía de Santos nas campanhas de 1999-2000.

## **2.2 Preparação do Material Sedimentológico:**

### **2.2.1 Coleta e pré - tratamento:**

As primeiras 31 amostras de sedimentos aquáticos e dos manguezais foram coletadas e pré-tratadas pelo Instituto Oceanográfico da USP (BONETTI, 2000). As primeiras 16 amostras de sedimentos aquáticos de superfície foram coletadas com um pegador de mandíbula tipo van-ven lançado do Barco Pesqueiro Velliger II. As 15 amostras de sedimentos do manguezal foram coletadas manualmente das superfícies durante a maré-baixa. As amostragens efetuadas durante as viagens de campo, foram congeladas logo após a coleta e estocadas a cerca de  $-18^{\circ}\text{C}$  até o momento da liofilização.

A liofilização consiste na secagem do material através da sublimação da água contida no sedimento. Este processo é mais recomendado que as outras alternativas de secagem (estufa ou ar livre) para as análises geoquímicas por que evita mudanças químicas nos compostos voláteis, reduz a agregação das partículas e minimiza a oxidação de vários minerais e compostos orgânicos.

Um conjunto de 5 amostras foram liofilizadas por bateria, sendo que a massa de cada uma delas foi em torno de 20g. Cada bateria foi mantida no liofilizador por um período de 48 horas seguidas, tempo suficiente para a completa eliminação da água.

Os 46 sedimentos da segunda série (28 de sedimentos de 1998, 12 de 1999 e 6 de 2000) foram coletadas com auxílio de um pegador de fundo do tipo "Petersen", de  $0,01\text{m}^2$  de embocadura (ABESSA, 2002). As amostras encaminhadas para as determinações dos teores dos metais foram retiradas da porção central do material retido no pegador (sem contato com as paredes do mesmo), acondicionadas em sacos plásticos e congeladas a  $-15^{\circ}\text{C}$  até o momento da secagem. Os sedimentos foram secos ao ar.

Em todas as amostras destinadas à determinação de mercúrio e às dos outros elementos metálicos, deste trabalho, as frações de pedregulhos e das areias grossa e muito grossa foram separadas. Assim, utilizaram-se as porções dos sedimentos que englobam as granulometrias correspondentes à de areia média, fina, muito fina, silte e argila. Desta parte dos sedimentos ainda foram separados manualmente os

organismos marinhos visíveis e os fragmentos de conchas e, em seguida, as amostras foram pulverizadas em almofariz de ágata até granulometria de 80 mesh.

### **2.3 Determinação de Mercúrio:**

#### ***2.3.1 Digestão dos sedimentos para determinação do mercúrio:***

A digestão de mercúrio utilizada nos sedimentos foi realizada em balão volumétrico para haver refluxo e se evitar perdas, e foi baseada em procedimento descrito na literatura (AKAGI and MIURA, 1991). As etapas do procedimento empregado estão na Figura 11. Os ácidos utilizados foram todos concentrados, isentos de mercúrio e de grau p.a., da marca Merck.

Todo material de vidro utilizado foi deixado por 24 horas em HNO<sub>3</sub> 10% (v/v), lavado com solução a 2% de KMnO<sub>4</sub> (p.a. com baixos teores de Hg) e enxaguado com H<sub>2</sub>O obtida por sistema Milli-Q (resistividade de 18 MΩ cm<sup>-1</sup>).

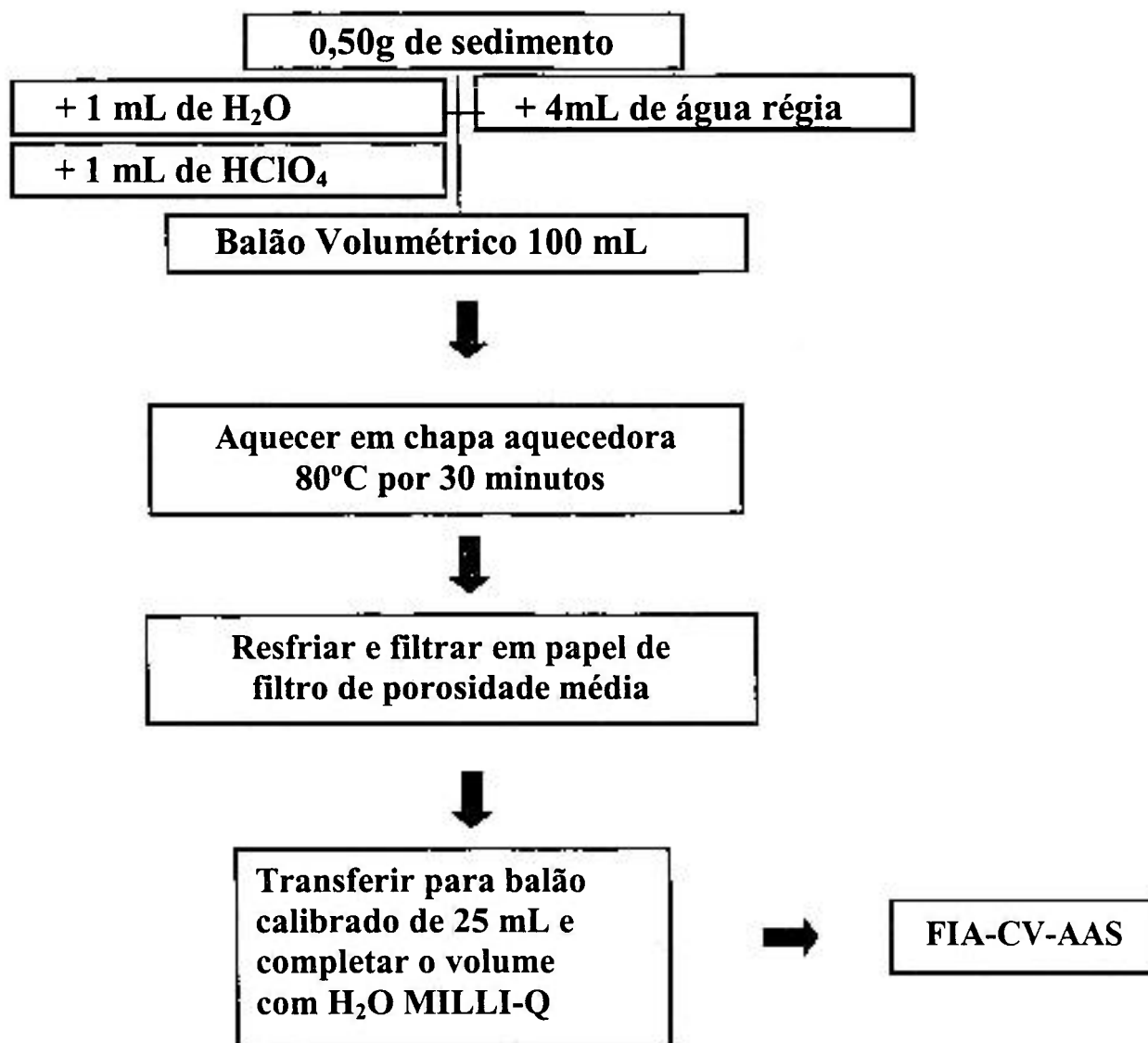


Figura 11: Fluxograma do procedimento para a digestão do mercúrio no sedimento.

### 2.3.2 O sistema de injeção em fluxo para Geração de Vapor Frio de Mercúrio:

O esquema do sistema de amostragem e de geração de vapor frio de mercúrio está na Figura 12.

A solução amostra (A), proveniente da digestão do sedimentos, é aspirada por uma bomba peristáltica Ismatec (4 canais modelo 78001-02) para preencher uma alça de amostragem ( $L = 500 \mu\text{L}$ ) contida em uma Válvula Comutadora de Injeção. Por meio desta alça, a solução amostra é injetada no fluxo de um carregador, fluindo a  $10,0 \text{ mL min}^{-1}$ , sendo este água quando se usa como redutor o cloreto estanhoso 25% (m/v)

em HCl 20%. Na confluência Y1, 30cm à frente, o fluxo do carregador contendo a amostra se encontra com o fluxo do redutor, fluindo a  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ , e avança para a confluência Y2, 30cm à frente, onde recebe um fluxo de argônio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), percorrendo mais 10cm de um tubinho de teflon (com 1 mm de diâmetro interno), até um separador de fases. Durante a separação de fases, a solução é drenada a  $15 \text{ mL min}^{-1}$ . O vapor de mercúrio percorre 40 cm por um tubinho de teflon (com 1 mm de diâmetro interno), até a célula de quartzo de medida no AAS.

Um espectrômetro de Absorção Atômica da VARIAN, modelo AAS 220-FS, detecta a variação do espectro do mercúrio no comprimento de onda de 253,7nm, causada pela passagem do vapor de Hg gerado, e registra-a como um pico, cuja altura ou área é proporcional ao conteúdo de Hg na amostra. Quando a Válvula de Injeção é deslocada à outra posição permissível, a próxima amostra é selecionada e outro ciclo se inicia. Com esse sistema podem ser analisadas até 30 amostras por hora (FOSTIER et al., 1995).

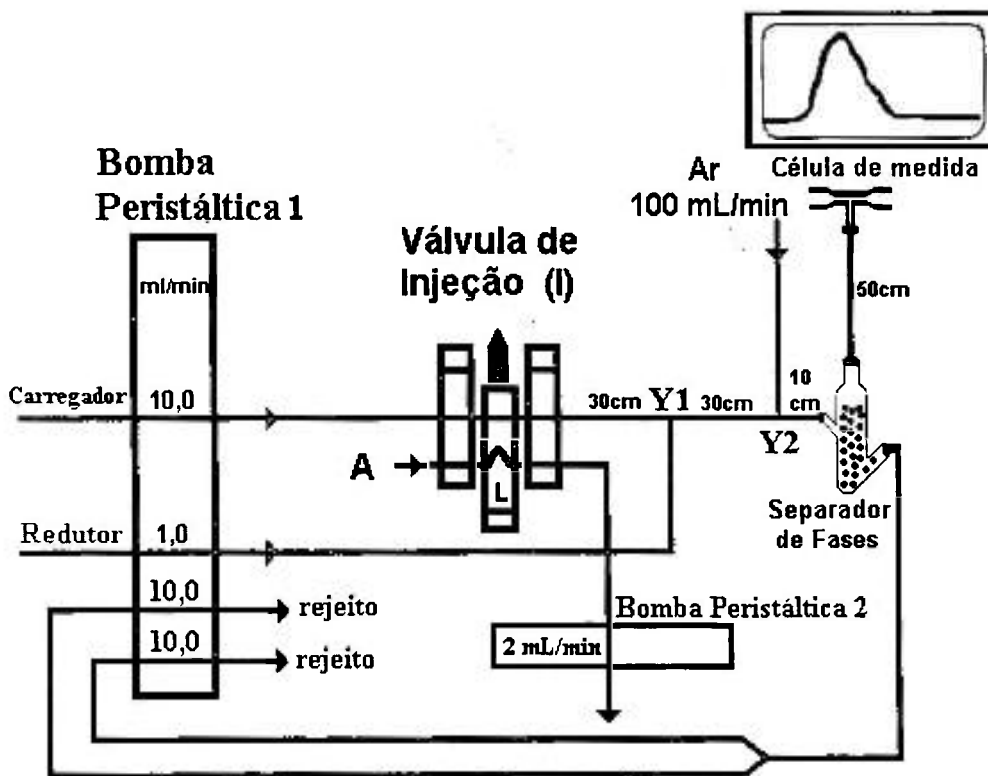


Figura 12: Esquema da geração de vapor frio em sistema FIA.

## **2.4 Determinação de Outros Elementos:**

A determinação de outros elementos na primeira série coletada de 31 sedimentos, já havia sido realizada anteriormente, por outro analista, como prestação de serviços ao Instituto Oceanográfico da USP e consta da tese de doutoramento de BONETTI, (2000).

Nas 46 amostras de sedimentos da segunda série coletada, determinamos os teores de Fe, Al, Zn, Ni, Pb, Cd, Cr e Co por espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS), após abertura total do sedimento em forno de microonda ou após lixiviação ácida. Todas as determinações foram feitas em paralelo.

As dissoluções completas foram realizadas em forno de microondas de marca CEM, modelo MARS 5, de acordo com o seguinte procedimento:

- \* Pesou-se 100 mg de cada amostra, transferiu-se para frascos de teflon HP-500, onde foi adicionado água MILLI-Q e uma série de ácidos concentrados, todos de grau p.a. da marca Merck, agitando-se após cada adição, na seguinte seqüência:

- \* 10 mL de H<sub>2</sub>O
- \* 5 mL de HNO<sub>3</sub>
- \* 4 mL de HF
- \* 1 mL de HCL

O programa de digestão utilizado foi o descrito a seguir:

- \* N° de estágios: 1
- \* Tempo: 20 minutos
- \* Potência: 1200 W
- \* Tempo de rampa: 30 minutos
- \* Pressão: 175 Psi
- \* Temperatura máxima: 210 °C

Os volumes das soluções foram acertados a 50 mL com água MILLI-Q. Nas soluções obtidas foram determinados os elementos Fe, Al e Cr. Para o Fe e o Al foram necessárias diluições de 20 vezes das soluções obtidas e utilizou-se a adição de uma solução (1/10) de ácido bórico a 5% (m/v) para neutralizar o ácido fluorídrico utilizado no processo de digestão. A determinação de Cr foi feita sem diluição e, por isso, foi necessária a utilização de pérola de teflon no nebulizador do AAS para evitar o ataque de HF eventualmente remanescente.

Os elementos Zn, Ni, Co, Cd e Pb foram determinados após lixiviação dos sedimentos com água régia e ácido perclórico concentrado, sob refluxo para se evitar perdas de elementos voláteis como o Zn. Pesou-se uma massa de 0,5 g de cada sedimento (mesma digestão esquematizada na Figura 11 do item 2.3.1., para o mercúrio), e elevou-se o volume no final a 25 mL com água MILLI-Q.

## **2.5 Validação dos Procedimentos Analíticos:**

### ***2.5.1 Determinação de mercúrio:***

Um material de referência certificado (Material nº 2704 (“Bufalo River Sediment”) dos “NIST Standard Reference Materials”) foi analisado em 3 replicatas, para avaliação da metodologia utilizada e descrita no item 2.3. O LD (limite de detecção) foi obtido somando-se o valor médio do branco resultante de sete preparações distintas com 3 vezes o desvio padrão obtido dessas sete determinações. O LQ (limite de quantificação) foi obtido somando-se o valor médio do branco com 5 vezes o desvio padrão.

### ***2.5.2 Determinação dos outros elementos:***

Para validação do método empregado no item 2.4, submeteu-se ao procedimento descrito um material de referência certificado (nº 2704 - “Bufalo River Sediment”), analisado em 2 replicatas. Devido ao resultados obtidos para o elemento cromo, seguiu-se com a abertura de um outro material de referência certificado (Material nº 1646<sup>a</sup> (“Estuarine Sediment”) dos “NIST Standard Reference Materials”), utilizando-se o mesmo procedimento descrito acima para as amostras.

## **2.6 Determinação de Outros Parâmetros Físico-Químicos:**

### ***2.6.1 Determinação granulométrica:***

Todos os 31 sedimentos liofilizados (50 g de cada sedimento seco) da primeira série de amostragem (aquáticos e dos manguezais) sofreram uma classificação granulométrica por difração de raio laser, conforme descrito no item 1.2.4., executado no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de

Minas da Escola Politécnica da USP. O equipamento empregado foi um “Droplet and Particle Analyser – Malvern série 2.600” (BONETTI, 2000).

Os 46 sedimentos secos da segunda série, também foram submetidos à análise granulométrica. Cerca de 30g de cada sedimento foi seco em estufa a 60°C por 2 dias. Em seguida, o material foi peneirado por 15 minutos em agitador RO-TAP, utilizando-se jogo de peneiras “Granutest”. A fração retida em cada peneira foi pesada. Com os resultados foram calculados os teores de areia e lama (ABESSA, 2002).

### **2.6.2 Determinação do teor de carbonato de cálcio, de carbono orgânico total (COT), de enxofre e de nitrogênio total:**

O conteúdo de matéria orgânica, representada pelo conteúdo de carbono, nitrogênio total e enxofre, foi determinado de acordo com o procedimento já descrito e apresentado em outras teses (BONETTI, 1996; ABESSA, 2002):

- uma massa seca de 50 mg de cada sedimento analisado foi colocada em uma solução de HCl 10% por aproximadamente 24 horas ou até que a decomposição do carbonato de cálcio se completasse; em seguida as amostras foram filtradas, lavadas com água de Milli –Q para a remoção de HCl residual e do  $\text{CaCl}_2$ , e secas em estufas a 60°C por 24 horas. O teor de carbonato é calculado pela diferença entre os peso inicial e o final;
- os teores de C, N e S, nas amostras da primeira série, foram determinados com o auxílio de um analisador LECO CNS 2000 com precisão de 0,001%.
- na segunda série de sedimentos, o teor de carbono orgânico foi determinado por oxidação exotérmica empregando-se dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado, com titulação com sulfato ferroso amoniacal 0,5N do excedente do dicromato consumido na oxidação do C;
- na segunda série de sedimentos, o teor de nitrogênio aminóide e de enxofre foram determinados pelo clássico método de Kjeldahl.

### **3. Resultados e Discussões:**

#### **3.1 Validação dos Procedimentos Analíticos e Incerteza Associada à Determinação de Mercúrio:**

##### ***3.1.1 Validação do procedimento analítico do mercúrio:***

A concentração de mercúrio no material de referência certificado (Material 2704 - "Bufalo River Sediment") é de  $[Hg] = 1,47 \pm 0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ . O resultado obtido pelo procedimento aqui descrito foi de  $[Hg] = 1,48 \pm 0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ , ou seja, apresentou precisão (desvio padrão relativo - RSD) de 4,1% e recuperação de 100,68%, o que demonstrou a confiabilidade do procedimento utilizado.

O limite de detecção (LD) foi de  $0,47 \mu\text{g L}^{-1}$ , e o limite de quantificação (LQ) foi igual a  $0,65 \mu\text{g L}^{-1}$ . Isso resultou em um LQ final para o procedimento de determinação de Hg nos sedimentos de  $0,03 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Para as amostras com  $[Hg]$  igual ao LQ o desvio padrão relativo foi menor que 10%, mostrando-se, portanto, o limite de quantificação satisfatório quanto à precisão.

Durante a realização desse trabalho, foram feitas análises periódicas do material de referência certificado para a construção de um gráfico de controle para a análise de mercúrio (Figura 13), podendo-se, assim, avaliar o comportamento do sistema em função do tempo. Analisando o gráfico de controle podemos verificar que a barra de erro do último ponto, ultrapassou os limites inferior e superior do desvio padrão do material de referência, mas ainda abaixo da incerteza do procedimento, que será apresentada a seguir.

### Gráfico de controle para Hg

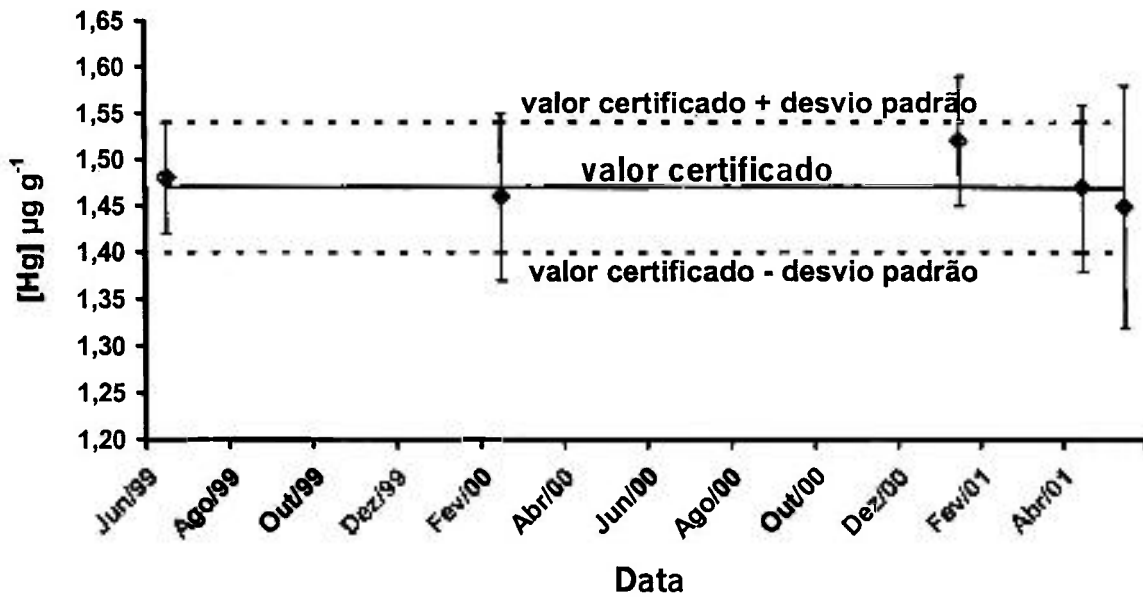


Figura 13: Gráfico de controle do procedimento proposto para análise de Hg, em material certificado.

### 3.1.2 Validação do procedimento analítico dos outros elementos:

Para validação do método empregado no item 2.4, submeteu-se ao procedimento descrito um material de referência certificado (n<sup>o</sup> 2704 - "Bufalo River Sediment"), analisado em 2 replicatas. Devido ao resultados obtidos para o elemento crômio, seguiu-se com a abertura de um outro material de referência certificado (Material n<sup>o</sup> 1646<sup>a</sup> ("Estuarine Sediment ") dos "NIST Standard Reference Materials"), utilizando-se o mesmo procedimento descrito acima para as amostras.

Os resultados obtidos para os elementos no material de referência certificado n<sup>o</sup> 2704 - "Bufalo River Sediment", estão apresentados, com os desvios padrões, na TABELA 7.

**TABELA 7:** Validação do método para os outros elementos, com o material de referência "Bufalo River Sediment"

Elementos	Valores ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		Recuperação %	LD $\mu\text{g mL}^{-1}$	LQ $\mu\text{g g}^{-1}$
	Encontrado	Certificado			
<b>Zn</b>	430,8 $\pm$ 9,2	438 $\pm$ 12	98,4	0,05	5,0
<b>Ni</b>	43,9 $\pm$ 2,0	44,1 $\pm$ 3,0	99,6	0,01	1,0
<b>Co</b>	14,5 $\pm$ 0,70	14 $\pm$ 0,6	103,6	0,002	0,2
<b>Cd</b>	3,5 $\pm$ 0,13	3,45 $\pm$ 0,22	101,4	0,005	0,5
<b>Pb</b>	153 $\pm$ 10	161 $\pm$ 17	95,0	0,02	2,0
<b>Cr</b>	81,5 $\pm$ 2,3	135 $\pm$ 5	60,4	0,01	5,0
<b>Al</b>	6,17 $\pm$ 0,11	6,11 $\pm$ 0,16	101,0	0,55	188
<b>Fe</b>	4,35 $\pm$ 0,09	4,11 $\pm$ 0,10	105,8	0,011	3,3

Para o elemento Cr, no material certificado, obtivemos o mesmo resultado nas duas digestões, 81,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ , enquanto que o valor certificado é de 135  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Isso pode ser explicado pelo fato de que este material certificado não apresentou uma solubilização total na digestão por microondas, ao contrário das amostras que tiveram uma excelente solubilização, e também ao fato de que o Cr quase sempre esta associado a compostos refratários em amostras geológicas.

Analisando o certificado do material de referência, notamos que o Cr, havia sido analisado, após fusão com metaborato de lítio em cadinho de platina, retomando o fundido com solução de  $\text{HNO}_3$  4% (v/v) e determinado por AAS ou ICP-AES e também por análise de ativação por neutrons.

Baseado nesses fatos, decidimos por utilizar um outro material de referência, certificado nº 1646<sup>a</sup> - "Estuarine Sediment" para resolver o problema do Cr.

Esse material certificado apresentou uma boa solubilização, e tivemos uma melhor recuperação do Cr, com cerca de 90% de recuperação. Portanto podemos utilizar os dados de Cr encontrado nas análises desses sedimentos.

O resultado obtido, com o desvio padrão, para o material de referência está apresentado na TABELA 8.

**TABELA 8:** Validação do método para determinação de Cr no material de referência certificado nº 1646<sup>a</sup> - "Estuarine Sediment".

Elementos	Valores ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		Recuperação %
	Certificado	Encontrado	
Cr	$40,9 \pm 1,9$	$36,82 \pm 2,3$	90,0

### 3.1.3 Incertezas associadas à determinação do mercúrio:

Os números utilizados nos cálculos das incertezas associadas são, muitas vezes, por questão de visualização da sua grandeza, apresentados com decimais a mais do que os algarismos significativos normalmente usados.

#### 3.1.3.1. Fluxograma das etapas do procedimento que envolvem incertezas:

O fluxograma das etapas do procedimento que contribuem na incerteza da análise de mercúrio encontra-se resumido na Figura 14. Neste esquema são apresentadas somente as etapas que influenciam no cálculo de concentração do elemento e, conseqüentemente nas suas incertezas associadas.



Figura 14: Fluxograma das etapas do procedimento que contribuem na incerteza da determinação do mercúrio no sedimento.

**3.1.3.2. Relações das variáveis no mensurando:**

A concentração do elemento nas amostras foi calculada pela equação:

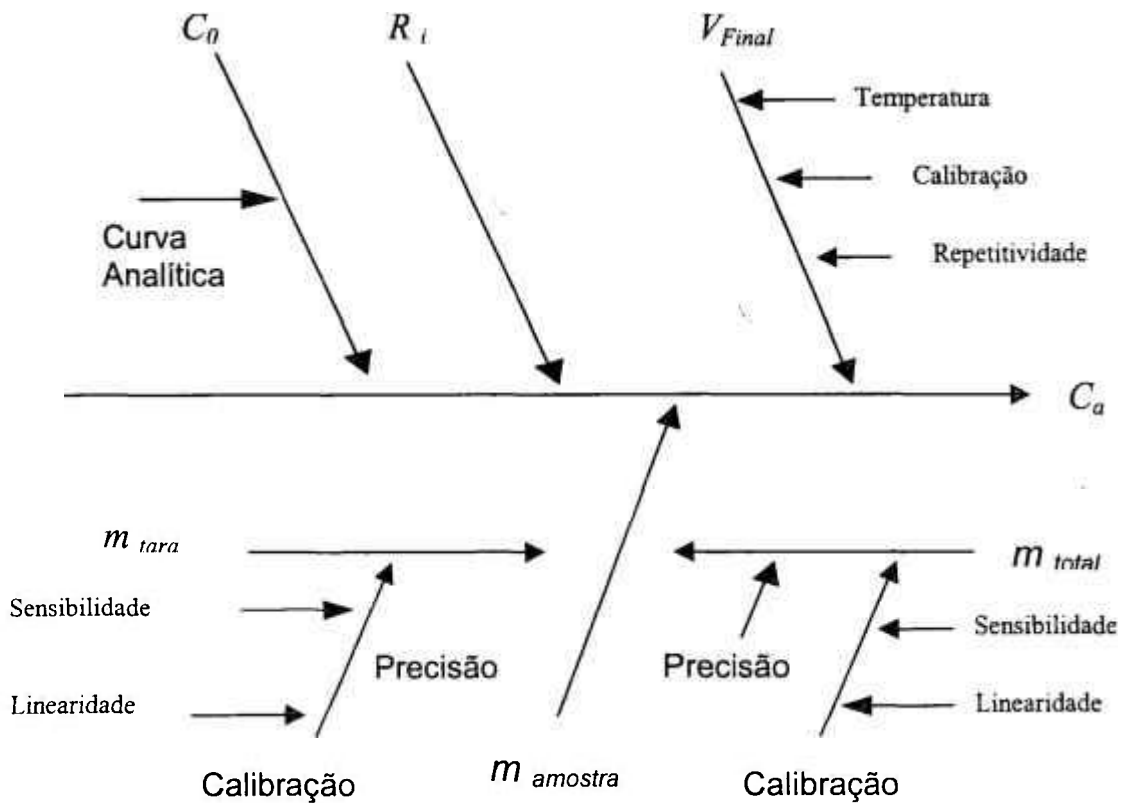
$$C_a = \frac{C_o \times V_f \times 10^{-3}}{R_i \times m_a} \quad (1)$$

Onde:

- $C_a$ : concentração de mercúrio na amostra ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
- $C_o$ : concentração de mercúrio na alíquota analisada por FIA-CV-AAS ( $\mu\text{g/L}$ )
- $m_a$ : massa da amostra (g)
- $V_f$ : volume final após digestão (mL)
- $R_i$ : taxa de recuperação obtida para o analito

**3.1.3.3. Diagrama causa e efeito (espinha de peixe):**

As principais fontes de incertezas relacionadas ao procedimento analítico deste trabalho estão relacionadas no diagrama de causa e efeito (tipo “espinha de peixe”) da



**Figura 15: Diagrama de causa e efeito (tipo “espinha de peixe”) no procedimento da determinação do mercúrio no sedimento.**

### 3.1.3.4. Procedimentos para quantificação das várias incertezas associadas:

#### 3.1.3.4.1 Incerteza associada à massa ( $m_a$ ):

As amostras foram pesadas na balança analítica de marca Mettler, modelo H54AR. A massa de amostra foi obtida por meio da diferença entre a massa do papel utilizado na pesagem e a massa total (amostra + papel).

As medidas de massa estão sujeita à variabilidade decorrente de pesagens sucessivas (repetitividade) e à incerteza de calibração da balança utilizada. A calibração possui duas fontes de incerteza: a linearidade e a sensibilidade da balança, sendo que o efeito desta última pode ser ignorado visto que as medidas foram realizadas na mesma balança em um curto período de tempo.

No Laboratório do LCQ-CQMA (Ipen-CNEN/SP) é feito gráfico de controle (Figura 16), para padronização da balança pelos usuários. O primeiro analista integrante do grupo a utilizar a balança no dia faz a calibração da balança utilizando dois pesos padrões de 20,0 mg e de 20,000 g e registrando as massas obtidas. Utilizou-se o desvio padrão calculado para um período de 6 meses (de janeiro a julho de 2002), como uma contribuição da repetitividade na incerteza associada à massa ( $m_a$ ). O desvio padrão encontrado foi de:

$$u_{GRÁF.1} = 0,00039g$$

Uma outra contribuição da repetitividade na incerteza associada à massa ( $m_a$ ) foi determinada através de dez pesagens sucessivas de um peso padrão de verificação, de massa próxima ao valor da massa da amostra (0,500 g), obtido pela diferença de pesagem do papel e do papel mais massa (D).

Para a grandeza  $X_1 = D_1$ , a diferença obtida durante o processo de  $n = 10$  pesagens independentes, a incerteza padrão de sua estimativa é  $u(x_1) = s(\bar{X}) = s(\bar{D})$ , com  $s^2(\bar{D})$  dado pela equação:

$$s^2(x_1) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \quad (2)$$

Para os valores experimentais obtidos, resultou:

$$u(x_1) = 0,00004 \text{ g.}$$

Gráfico de médias - peso de 20mg

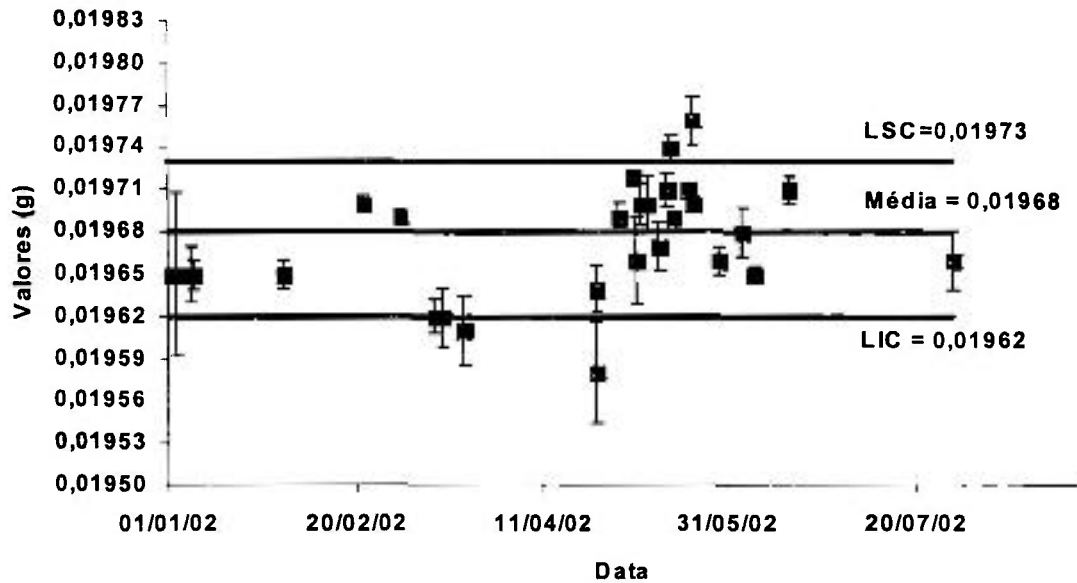


Gráfico de médias - peso de 20g

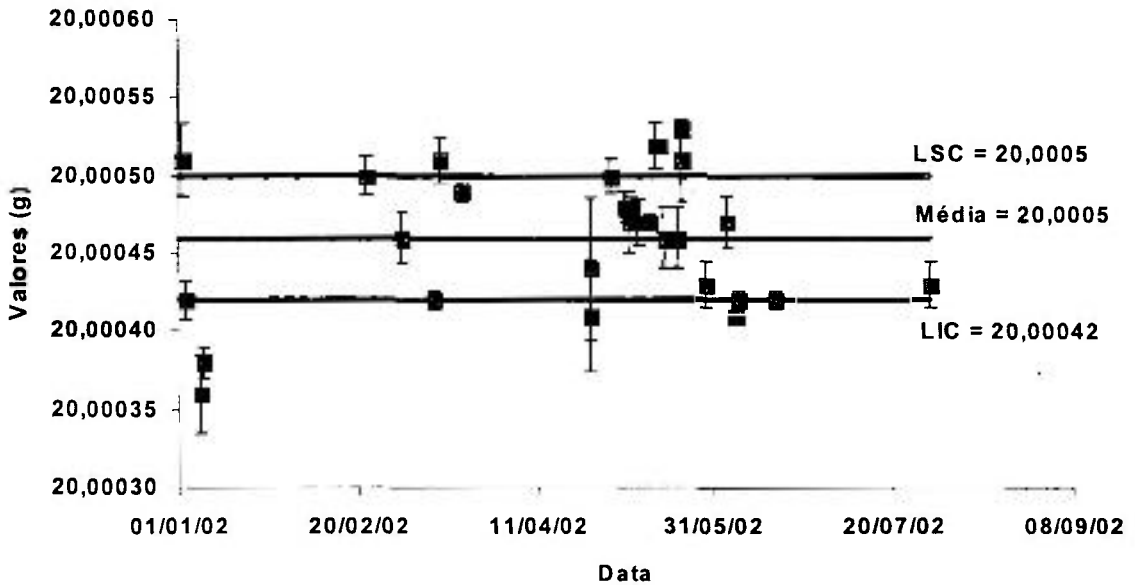


Figura 16: Gráficos de controle da balança analítica (Mettler, modelo H54AR).

O certificado de calibração da balança (nº R011275603 de 06/12/2001) fornecido pelo fabricante da balança traz uma incerteza expandida de 0,00008 g (95% de confiança) para um peso padrão de 30 g. Para se obter a incerteza padrão, dividimos esse valor por 2 (valor de k), obtendo-se:

$$u(x_2) = 0,00004\text{g.}$$

Finalmente, as duas componentes de incerteza da medição de massa, as repetitividades e a linearidade, necessitam ser combinadas para fornecer a incerteza padrão combinada  $u_c(m_a)$  da massa da amostra de sedimento utilizada. A contribuição da repetitividade foi levada em consideração apenas uma vez já que o desvio padrão das diferenças entre a tara e o peso bruto foi determinado diretamente. A contribuição da linearidade foi computada duas vezes, uma para a tara e outra para o peso bruto. Esta combinação é realizada por meio da equação:

$$u_c(m_a) = \sqrt{u_{GRÁF.1}^2 + u_{(x_1)}^2 + 2 \times [u_{(x_2)}]^2} \quad (3)$$

$$u_c(m_a) = \sqrt{0,00039^2 + 0,00004^2 + 2 \times (0,00004)^2} = 0,00039 \text{ g}$$

#### 3.1.3.4.2 Incerteza associada ao volume ( $V_f$ ):

Após a digestão e filtração, a solução amostra é transferida para um balão volumétrico calibrado de 25mL ( $V_f$ ) e o volume é completado com água MILLI-Q. Neste procedimento, estão inseridas duas fontes de incertezas: a repetitividade do preenchimento do volume e a incerteza da calibração do balão volumétrico utilizado.

A contribuição da repetitividade na incerteza do volume do balão foi determinada pela repetição de dez pesagens sucessivas do balão volumétrico vazio e preenchido com água desionizada. Assim, a calibração/linearidade da balança utilizada nas pesagens, como descrito no item 3.4.4.1, deverá também ser computado na incerteza padrão combinada do volume.

As pesagens foram feitas na balança semi-analítica modelo BG 400 da Gehaka. A balança possui certificado de calibração (nº R011275605 de 06/12/2001), no qual a incerteza expandida da balança é fornecida como sendo de 0,001g (95% de

confiança). Para se obter a incerteza padrão da massa, dividimos esse valor por 2 (valor de  $k$ ), obtendo-se 0,0005g. Assim, pela densidade da água a 25°C (0,997043) encontramos a incerteza padrão da calibração do balão ( $u(V_{cal.})$ ), a qual, para a determinação da incerteza padrão combinada, deve ser considerada duas vezes devido às duas pesagens (tara e massa da água) efetuadas para a calibração do balão:

$$u(V_{cal.}) = 0,000502 \text{ mL}$$

A calibração do balão está diretamente associada à repetitividade da balança, por isso utilizou-se também o desvio padrão das calibrações ( $U_{GRAF.2}$ ) efetuadas pelos integrantes do laboratório no período de 6 meses (de janeiro a julho de 2002), (Figura 17), como parte da incerteza padrão combinada do volume. O valor obtido para essa balança foi de 0,002g, e, pela densidade, para incerteza do volume:

$$U_{GRAF.2} = 0,00201 \text{ mL}$$

Utilizando-se a densidade ( $d=m/V$ ) da água a 25°C (0,997043), obtém-se o volume médio das dez medidas ( $\bar{V} = 24,940 \pm 0,001 \text{ mL}$ ). Assim, a incerteza padrão combinada associada ao volume ( $u_{\bar{V}}$ ) é o desvio padrão das medidas:

$$u_{\bar{V}} = 0,001 \text{ mL}$$

O erro de indicação do volume do balão (0,06 mL) é uma declaração de incerteza sem informações relativas sobre o comportamento da variável dentro de um intervalo especificado. Trata-se de uma estimativa de incerteza do Tipo B e pode-se adotar uma distribuição de probabilidade do tipo retangular para a incerteza ( $u(V_2)$ ) associada a essa grandeza. Assim,

$$u(V_2) = \frac{0,06}{\sqrt{3}} = 0,0346 \text{ mL}$$

A incerteza padrão combinada do volume final ( $u_c(V_f)$ ) é:

$$u_c(V_f) = \sqrt{u(V_2)^2 + u_{\bar{V}}^2 + U_{GRAF.2}^2 + 2 \times u_{cal.}^2} \quad (4)$$

$$u_c(V_f) = \sqrt{0,0346^2 + 0,001^2 + 0,00201^2 + 2 \times (0,0005015)^2} = 0,0347 \text{ mL}$$

Gráfico de Médias - peso de 20 mg

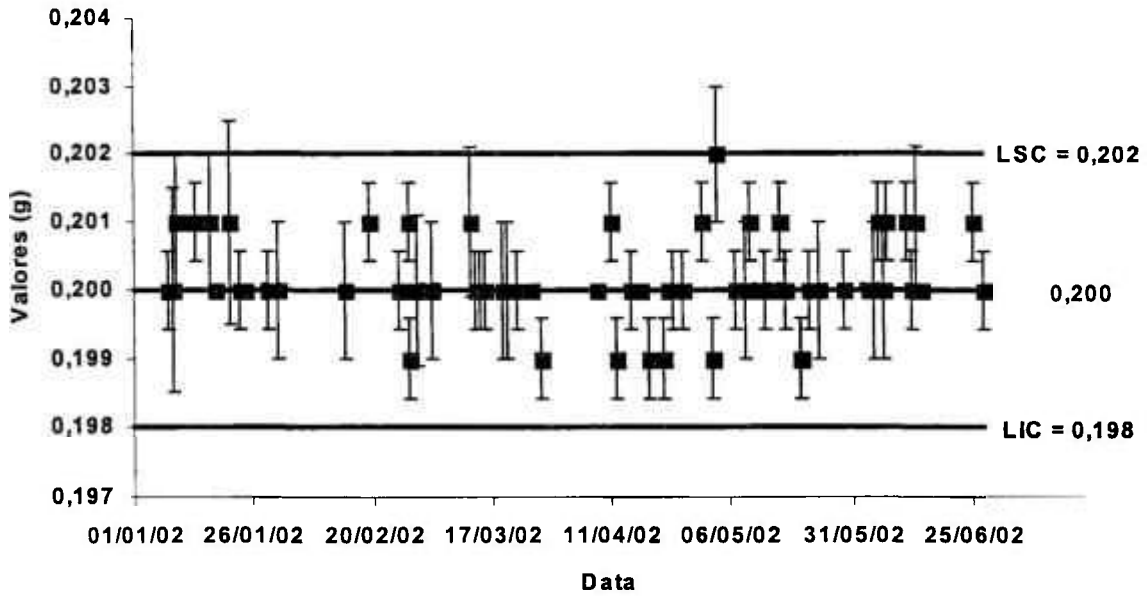


Gráfico de Médias - peso de 20 g

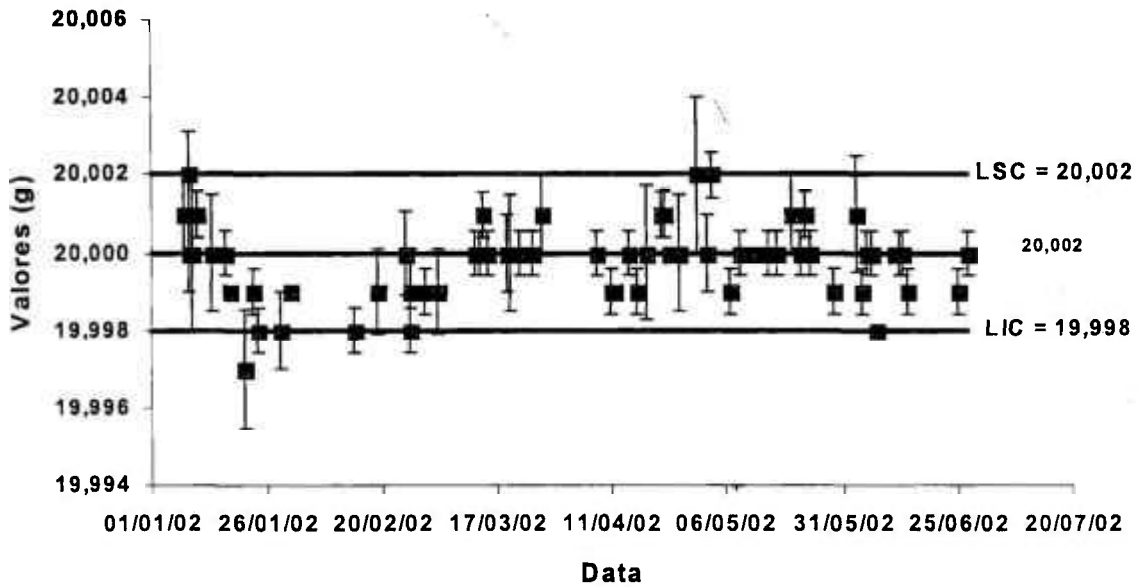


Figura 17: Gráficos de controle da balança semi-analítica (Gehaka, modelo BG 400).

### 3.1.3.4.3 Cálculo das incertezas associadas à curva de calibração $u(c_0)$ :

O método de calibração externa utilizado em AAS, requer a medição de um conjunto de soluções padrões com a concentração do analito de interesse conhecida. Assim, foram preparadas 5 soluções com concentrações de: 2,08  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 5,20  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 10,06  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 20,43  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 30,01  $\mu\text{g L}^{-1}$  de mercúrio. Estas soluções foram obtidas a partir da diluição de uma solução padrão de concentração 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  preparada com óxido de mercúrio.

O procedimento de ajuste linear dos mínimos quadrados utilizado na curva de calibração do AAS resulta que, segundo o guia da EURACHEM/CITAC (2000), as incertezas dos valores das abcissas são consideradas insignificantes perante os valores das ordenadas. Deste modo, o cálculo das incertezas para a concentração do analito  $u(c_0)$  levam em conta somente as incertezas dos valores de absorbância (ordenada) e não as incertezas dos padrões de calibração, nem das diluições necessárias (abcissas).

As cinco soluções de calibração foram medidas 3 vezes cada. As absorbâncias obtidas estão apresentadas na TABELA 9.

**TABELA 9:** Absorbância obtida para as três determinações dos cinco padrões de mercúrio para o cálculo de  $u(c_0)$ .

Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	2,08	5,20	10,06	20,43	30,01
Absorbância	0,0400	0,1200	0,2311	0,4801	0,7021
	0,0399	0,1160	0,2297	0,4603	0,6711
	0,0405	0,1191	0,2248	0,4492	0,6729

A curva analítica é dada pela equação:

$$A_j = c_i \times B_1 + B_0 \quad (5)$$

Onde:

$A_j$ : medida de absorbância da solução padrão  $i$

$c_i$ : concentração da solução padrão  $i$

$B_0$ : coeficiente linear da curva

$B_1$ : coeficiente angular da curva

$i$ : índice do número da medida dos padrões de calibração.

O ajuste linear dos mínimos quadrados da curva analítica do procedimento proposto apresentou a equação:

$$A = 0,0229 c - 0,0035 \quad (6)$$

com um coeficiente de correlação  $R = 0,9999$ .

A incerteza associada à concentração de mercúrio obtida para uma amostra ( $c_0$ ) pela curva de calibração é calculada pela incerteza  $u(c_0)$  associada com o ajuste de mínimos quadrados de um conjunto de  $n$  pares de valores ( $x_i, y_i$ ). Há quatro fontes de incertezas a serem consideradas (EURACHEM/CITAC GUIDE, 2000):

- ✓ Variações randômicas das medidas de  $A$  afetando tanto a medida de calibração ( $y_i$ ) como a de determinação;
- ✓ Efeitos randômicos que resultam em erros no valor de referência ( $x_i$ );
- ✓ Os valores de ( $x_i, y_i$ ) podem estar sujeitos a um constante deslocamento desconhecido, por exemplo quando  $x_i$  é obtido por diluições sucessivas de uma solução estoque;
- ✓ A linearidade assumida pode não ser válida.

Os métodos para se estimar a incerteza em  $y_i$  estão detalhados e deduzidos na literatura (EURACHEM/CITAC GUIDE, 2000; BUCHMANN, 2000). Para os dados da calibração, a equação final utilizada para a estimativa da incerteza associada ( $u(c_0)$ ) é dada pela equação do desvio padrão residual ( $S$ ), isto é, a variação residual para o  $i$ -ésimo ponto (índice para o número do padrão de calibração):

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx} \times B_1^2}} \quad (7)$$

Onde:

- $c_0$ : valor de concentração obtido para o  $i$ -ésimo ponto;
- $\bar{c}$ : valor médio das concentrações das diferentes soluções padrão;
- $p$ : número de medições realizadas na concentração considerada;
- $n$ : número total de medidas realizadas para a calibração do instrumento;
- $S$ : desvio padrão residual;
- $S_{xx}$ : somatória dos desvios padrões residuais.

O valor do desvio padrão residual ( $S$ ) é dado por:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \times c_j)]^2}{n - 2}} \quad (8)$$

Onde:

$j$ : índice do número da medida para se obter a curva de calibração.

O valor do somatório  $S_{xx}$  é dado por:

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 \quad (9)$$

Utilizando a equação 8, o valor do desvio padrão residual encontrado para as análises de mercúrio realizadas foi de:

$$S = 0,00968$$

O valor de  $S_{xx}$  foi calculado utilizando a equação 9, foi de:

$$S_{xx} = 1595,188$$

Considerando-se que o valor obtido experimentalmente para a solução preparada com o material certificado Bufalo River foi de:

$$c_0 = 11,4 \mu\text{g mL}^{-1}$$

Temos, finalmente, o valor da nossa incerteza associada à curva de calibração  $u(c_0)$ , que foi de:

$$u(c_0) = 1,088 \mu\text{g mL}^{-1}.$$

#### **3.1.3.4.4 Cálculo das incertezas associadas à taxa de recuperação ( $R_i$ ):**

O resultado do estudo de recuperação de analito obtido pela análise do material de referência ( item 3.1.1, página 52), indicou uma recuperação de 100,68% com desvio padrão relativo de 4,1%. Portanto, a taxa de recuperação foi de:

$$R_i = \frac{100,68}{100} = 1,0068$$

Deste modo, a incerteza padrão associada a esta grandeza pode ser considerada como:

$$u(R_i) = \frac{\%RSD}{100} = 0,041$$

### 3.1.3.5. Cálculo da incerteza combinada associada à determinação do mercúrio:

A concentração de mercúrio final no material certificado analisado foi calculada por meio da equação (1), apresentada na página 57.

Na TABELA 10 estão resumidos os valores obtidos para as variáveis  $c_0$ ,  $m_a$ ,  $V_f$  e  $R_i$ , com suas incertezas padrões e incertezas padrões relativas ( $u/\text{valor obtido}$ ).

**TABELA 10:** Valores das variáveis ( $c_0$ ,  $m_a$ ,  $V_f$ ,  $R_i$ ), suas incertezas padrões e incertezas padrões relativas.

Variável	Valor	Incerteza Padrão $u$	Incerteza Padrão Relativa ( $u / \text{valor}$ )
$c_0$	11,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,088 $\mu\text{g L}^{-1}$	$9,544 \times 10^{-2}$
$m_a$	0,19200 g	0,00039 g	0,00203
$V_f$	25 mL	0,0347mL	0,00139
$R_i$	1,0068	0,041	$4,07 \times 10^{-2}$

Substituindo as variáveis da equação (1) pelos respectivos valores apresentados na TABELA 10, obtém-se:

$$C_a = 1,48 \mu\text{g g}^{-1}$$

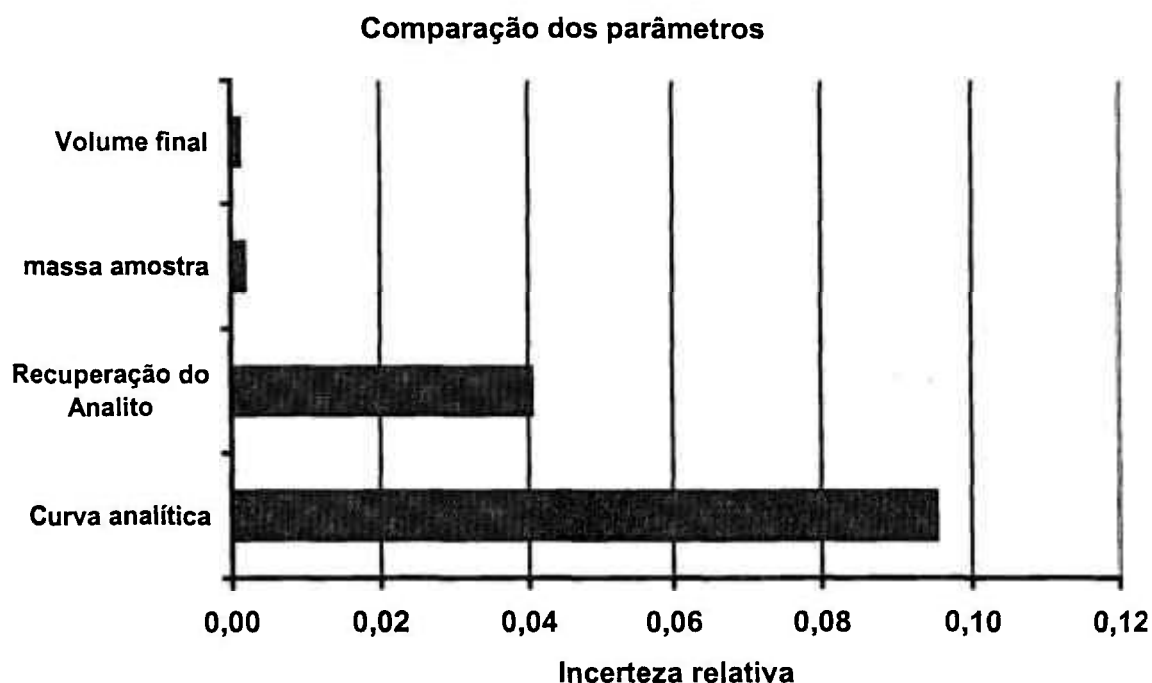
Para calcular a incerteza padrão combinada, as incertezas padrão de cada componente foram consideradas, de acordo com a equação:

$$\frac{u_c(C_a)}{C_a} = \sqrt{\left(\frac{u(C_0)}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{u(m_a)}{m_a}\right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)^2 + \left(\frac{u(R_i)}{R_i}\right)^2}$$

Substituindo os valores da incerteza padrão relativa de cada componente, apresentados na TABELA 10, temos:

$$u_c(C_a) = 0,15 \mu\text{g g}^{-1}$$

A contribuição dos parâmetros e a influência na incerteza do método encontram-se ilustrados na Figura 18.



**Figura 18: Comparação das incertezas padrão relativas dos parâmetros que influenciam na incerteza global do método.**

### **3.1.3.6. Cálculo da incerteza expandida associada à determinação do mercúrio:**

A incerteza combinada expressa a incerteza do resultado de uma medição. No entanto, em algumas situações, é necessária a estimativa da incerteza em um intervalo definido. Com este intervalo, espera-se abranger uma grande parcela da distribuição de valores que deveriam ser atribuídos ao mensurando em uma distribuição normal.

Esta incerteza é estimada por meio da incerteza expandida ( $U$ ). Esta é obtida por meio da multiplicação da incerteza combinada por um fator de abrangência  $k$ . Para um nível de confiança de 95%, o valor do  $k$  considerado é 2.

Assim, para os cálculos aqui efetuados, o valor da incerteza expandida é:

$$U = 0,30 \mu\text{g g}^{-1}$$

Deste modo, finalizando, a concentração de mercúrio medida (item 3.1.1, página 52) no material certificado (Buffalo River) foi de  $1,48 \mu\text{g g}^{-1}$  com uma incerteza expandida de  $0,30 \mu\text{g g}^{-1}$ .

O valor da incerteza expandida corresponde a aproximadamente 20,9% da concentração final de mercúrio no material certificado. Este valor é da mesma ordem de grandeza de um trabalho realizado também no Laboratório de Caracterização Química (LCQ-CQMA) do IPEN-CNEN/SP (CAMPOS, 2001), no qual mercúrio foi determinado em amostras de cabelos de índios Wari, também pelo método FIA-CV-AAS, a incerteza expandida calculada foi da ordem de 19% da concentração final de mercúrio no material certificado,

Foi também da mesma ordem de grandeza do resultado de um outro trabalho por espectrometria de absorção atômica no exemplo do "EURACHEM/CITAC Guide, (2000) - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" (A5: "Determination of Cadmium Release from Ceramic Ware by Atomic Absorption Spectrometry").

## **3.2 Determinação do Mercúrio nos Sedimentos:**

### ***3.2.1 Resultados das duas séries de sedimentos:***

As 77 amostras de sedimentos provenientes dos diversos pontos do estuário Santos - São Vicente (16 + 15 da 1ª série de amostragens e 28+15+3 da 2ª série) foram analisadas segundo procedimento descrito no ítem 2.3, em 3 replicatas cada uma. Os resultados obtidos para a concentração de mercúrio com os respectivos desvios padrões e com as incertezas expandidas (calculadas seguindo-se o procedimento descrito acima) estão nas TABELA 11, TABELA 12, TABELA 13, e TABELA 14.

Os limites *TEL* (Threshold Effect Level) e *PEL* (Probable Effect Level) para Hg são: *TEL* =  $0,13 \mu\text{g g}^{-1}$  e *PEL* =  $0,67 \mu\text{g g}^{-1}$  (Anexo 2). Os valores relacionados a estes limites estão apresentados coloridos nas Tabelas, com as respectivas cores atribuídas a eles.

**TABELA 11:** Teor de Hg, com os desvios padrões (s), obtido para a primeira série de sedimentos *aquáticos* (1996-1997) e as incertezas expandidas correspondentes.

Número do Ponto	Hg $\pm$ s ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Incerteza Expandida U ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
1	0,15 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,03
2	0,31 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,06
3	0,04 $\pm$ 0,001	$\pm$ 0,01
4	0,04 $\pm$ 0,001	$\pm$ 0,01
5	0,47 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,10
6	1,03 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,21
7	0,16 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,03
8	0,26 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,05
9	0,71 $\pm$ 0,02	$\pm$ 0,15
10	0,82 $\pm$ 0,02	$\pm$ 0,17
11	1,14 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,24
12	0,27 $\pm$ 0,03	$\pm$ 0,06
13	1,19 $\pm$ 0,05	$\pm$ 0,25
14	0,89 $\pm$ 0,02	$\pm$ 0,18
15	0,34 $\pm$ 0,03	$\pm$ 0,07
16	0,05 $\pm$ 0,002	$\pm$ 0,01

**TABELA 12:** Teor de Hg, com os desvios padrões (s), para a primeira série de sedimentos do *manguezal* (1996-1997) e as incertezas expandidas correspondentes.

Número do Ponto	Hg $\pm$ s ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Incerteza Expandida U ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
17	0,24 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,05
18	0,71 $\pm$ 0,04	$\pm$ 0,15
19	0,34 $\pm$ 0,02	$\pm$ 0,07
20	0,32 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,07
21	0,67 $\pm$ 0,04	$\pm$ 0,14
22	0,15 $\pm$ 0,02	$\pm$ 0,03
23	0,76 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,16
24	0,76 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,16
25	0,38 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,08
26	0,32 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,07
27	0,16 $\pm$ 0,04	$\pm$ 0,03
28	0,18 $\pm$ 0,02	$\pm$ 0,04
29	0,31 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,07
30	0,21 $\pm$ 0,02	$\pm$ 0,04
31	0,41 $\pm$ 0,04	$\pm$ 0,09

**TABELA 13:** Teor de Hg, com os desvios padrões (s), para os primeiros 28 sedimentos aquáticos da segunda série (1998) e as incertezas expandidas correspondentes.

Número do ponto	Hg $\pm$ s ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Incerteza Expandida U ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
1	0,11 $\pm$ 0,02	$\pm$ 0,02
2	0,12 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,03
3	0,36 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,08
4	0,74 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,15
5	0,23 $\pm$ 0,02	$\pm$ 0,05
6	0,32 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,07
7	0,92 $\pm$ 0,05	$\pm$ 0,19
8	0,75 $\pm$ 0,03	$\pm$ 0,16
9	0,50 $\pm$ 0,03	$\pm$ 0,10
10	0,11 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,02
11	0,31 $\pm$ 0,01	$\pm$ 0,07
12	0,042 $\pm$ 0,003	$\pm$ 0,009
13	< 0,03	
14	0,051 $\pm$ 0,022	$\pm$ 0,012
15 (4)*	0,044 $\pm$ 0,003	$\pm$ 0,009
16	0,035 $\pm$ 0,002	$\pm$ 0,007
17 (2)*	0,040 $\pm$ 0,001	$\pm$ 0,008
18 (1)*	0,19 $\pm$ 0,02	$\pm$ 0,040
19 (5)*	0,060 $\pm$ 0,003	$\pm$ 0,013
20	0,040 $\pm$ 0,003	$\pm$ 0,008
21 (3)*	0,040 $\pm$ 0,002	$\pm$ 0,01
22	0,076 $\pm$ 0,004	$\pm$ 0,02
23	< 0,030	
24	0,11 $\pm$ 0,001	$\pm$ 0,02
25	0,037 $\pm$ 0,003	$\pm$ 0,008
26	< 0,030	
27(27)*	<0,030	
28	< 0,030	

\* = n° do ponto correspondente nas coletas subsequentes.

**TABELA 14:** Teor de Hg, com os desvios padrões (s), para os outros 18 sedimentos aquáticos da segunda série (1999/2000), coletados ao redor do emissário submarino de Santos em outras datas (verão/99, inverno/99 e verão/00) e os anteriores (1988), e as incertezas expandidas correspondentes.

N° do Ponto em 1998	Hg ± s (µg g <sup>-1</sup> )	Incerteza Expandida U (µg g <sup>-1</sup> )	N° do Ponto Verão 1999	Hg ± s (µg g <sup>-1</sup> )	Incerteza Expandida U (µg g <sup>-1</sup> )
18	0,19 ± 0,02	± 0,039	1	0,086 ± 0,023	± 0,018
17	0,040 ± 0,001	± 0,0084	2	0,090 ± 0,034	± 0,019
21	0,040 ± 0,002	± 0,0084	3	0,049 ± 0,001	± 0,010
15	0,044 ± 0,003	± 0,0092	4	0,052 ± 0,009	± 0,011
19	0,060 ± 0,003	± 0,012	5	0,17 ± 0,01	± 0,035
27	<0,030		27	<0,030	

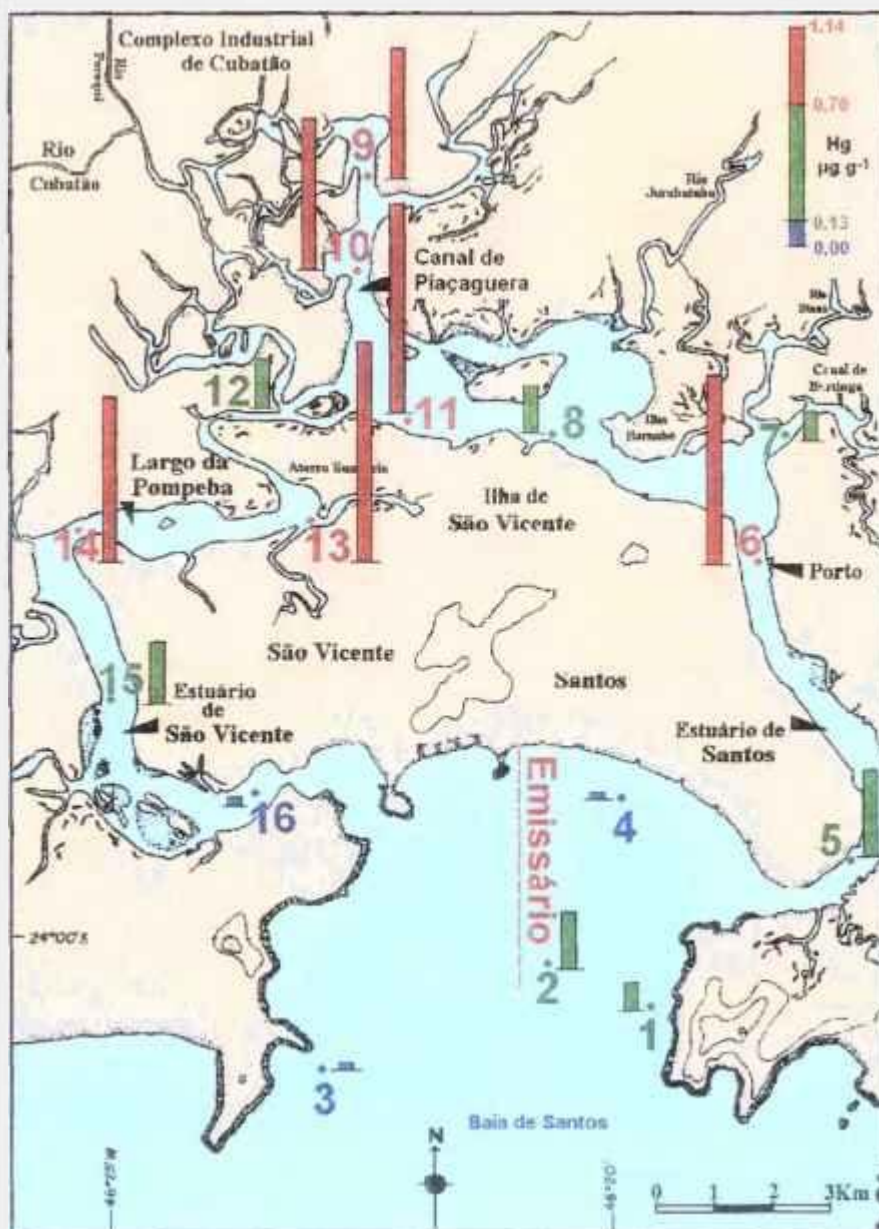
  

N° do Ponto Inverno 1999	Hg ± s (µg g <sup>-1</sup> )	Incerteza Expandida U (µg g <sup>-1</sup> )	N° do Ponto Verão 2000	Hg ± s (µg g <sup>-1</sup> )	Incerteza Expandida U (µg g <sup>-1</sup> )
1	0,13 ± 0,01	± 0,027	1	0,11 ± 0,01	± 0,023
2	0,12 ± 0,02	± 0,025	2	0,076 ± 0,002	± 0,016
3	0,080 ± 0,019	± 0,017	3	0,10 ± 0,01	+ 0,021
4	0,069 ± 0,007	± 0,014	4	0,18 ± 0,02	± 0,037
5	0,10 ± 0,01	± 0,021	5	0,18 ± 0,03	± 0,038
27	<0,030		27	<0,030	

Analisando-se os valores obtidos para as incertezas expandidas, nota-se que para 3 resultados (assinaladas na cor azul nas Tabelas), em um total de 77 amostras, são menores do que os desvios padrões relativos da determinação (de 3 replicatas). Isso está dentro do nível de significância de 95% estabelecido para o cálculo da incerteza expandida descrito.

As representações dos dados em gráficos de barras, de cores correspondentes às atribuídas ao *TEL* e o *PEL*, sobrepostas ao mapa da região, estão nas Figura 19, Figura 20 e Figura 21.

Número do Ponto		Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Número do Ponto		Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
1	Baía	0,15 $\pm$ 0,01	9	Piaçaguera	0,71 $\pm$ 0,02
2	Baía	0,31 $\pm$ 0,01	10	Piaçaguera	0,82 $\pm$ 0,02
3	Baía	0,04 $\pm$ 0,001	11	Piaçaguera	1,14 $\pm$ 0,01
4	Baía	0,04 $\pm$ 0,001	12	Antes Pombeba	0,27 $\pm$ 0,03
5	Porto	0,47 $\pm$ 0,01	13	Pombeba	1,19 $\pm$ 0,05
6	Porto	1,03 $\pm$ 0,01	14	Pombeba	0,89 $\pm$ 0,02
7	Porto	0,16 $\pm$ 0,01	15	Est. Sao Vicente	0,34 $\pm$ 0,03
8	Porto	0,26 $\pm$ 0,01	16	Est. Sao Vicente	0,05 $\pm$ 0,002



**Figura 19:** Representação gráfica da [Hg] sobreposta a localização dos pontos de coleta dos sedimentos da primeira série, (1996).

Número do Ponto	Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Número do Ponto	Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
17	0,24 $\pm$ 0,01	25	0,38 $\pm$ 0,01
18	0,71 $\pm$ 0,04	26	0,32 $\pm$ 0,01
19	0,34 $\pm$ 0,02	27	0,16 $\pm$ 0,04
20	0,32 $\pm$ 0,01	28	0,18 $\pm$ 0,02
21	0,67 $\pm$ 0,04	29	0,31 $\pm$ 0,01
22	0,15 $\pm$ 0,02	30	0,21 $\pm$ 0,02
23	0,76 $\pm$ 0,01	31	0,41 $\pm$ 0,04
24	0,76 $\pm$ 0,01		

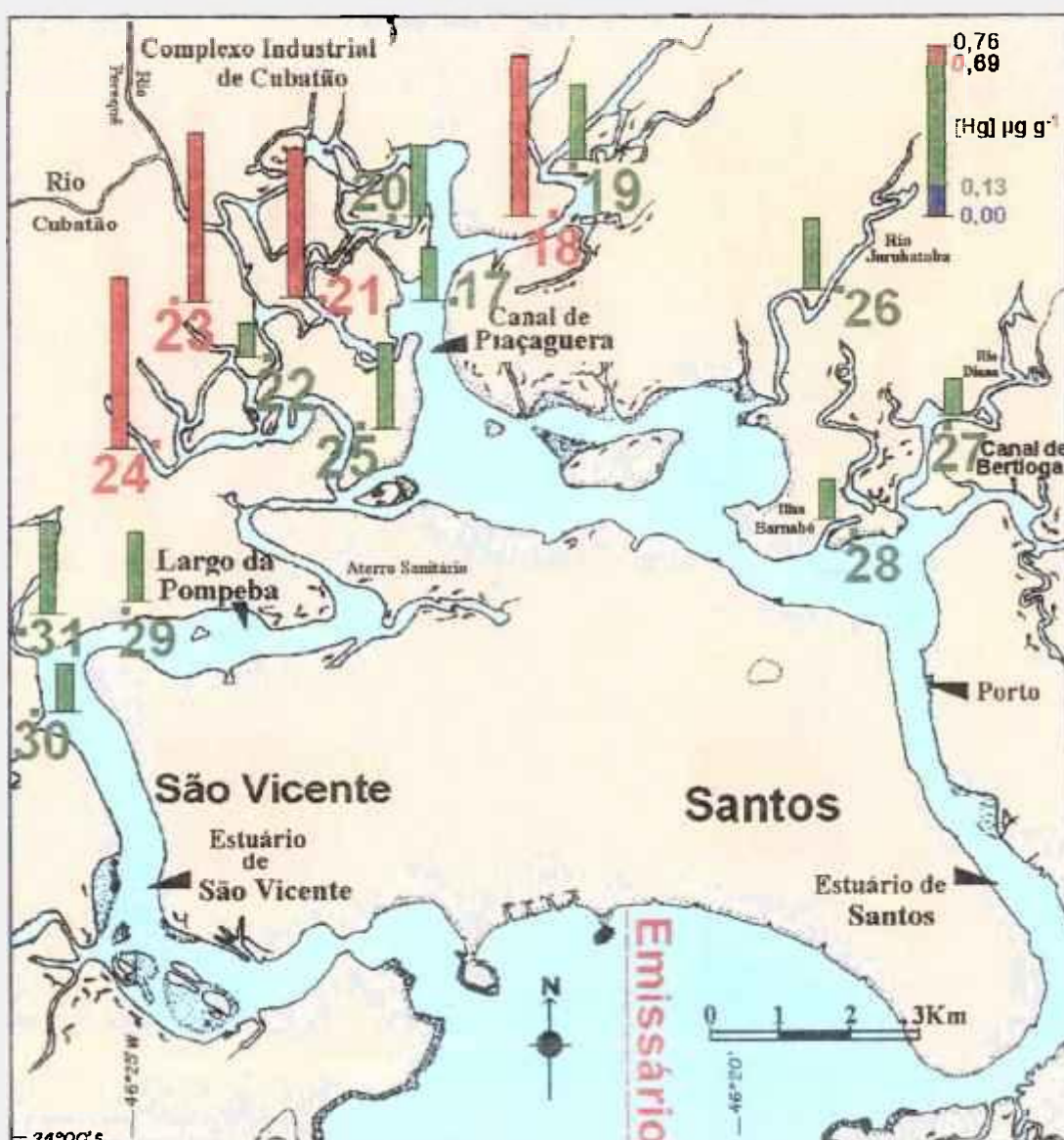


Figura 20: Representação gráfica da [Hg] sobreposta a localização dos pontos de coleta dos sedimentos da primeira série, do manguezal (1997).

Número do ponto e local		Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Número do ponto e local		Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Número do ponto e local		Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
1	Porto	0,11	11	Est. S. Vicente	0,31	21	Baía	0,040
2	Porto	0,12	12	Est. S. Vicente	0,042	22	Baía	0,076
3	Porto	0,36	13	Est. S. Vicente	< 0,03	23	I. Moela	< 0,030
4	Porto	0,74	14	Baía	0,051	24	Baía	0,11
5	Porto	0,23	15	Baía	0,044	25	Bertioga	0,037
6	Piaçaguera	0,32	16	Baía	0,035	26	Bertioga	< 0,030
7	Piaçaguera	0,92	17	Baía	0,040	27	IlhaBela	<0,030
8	Piaçaguera	0,75	18	Baía	0,19	28	I. Anchieta	< 0,030
9	Pompeba	0,50	19	Baía	0,060			
10	Pompeba	0,11	20	Baía	0,040			

\* = nº do ponto correspondente nas coletas subseqüentes.

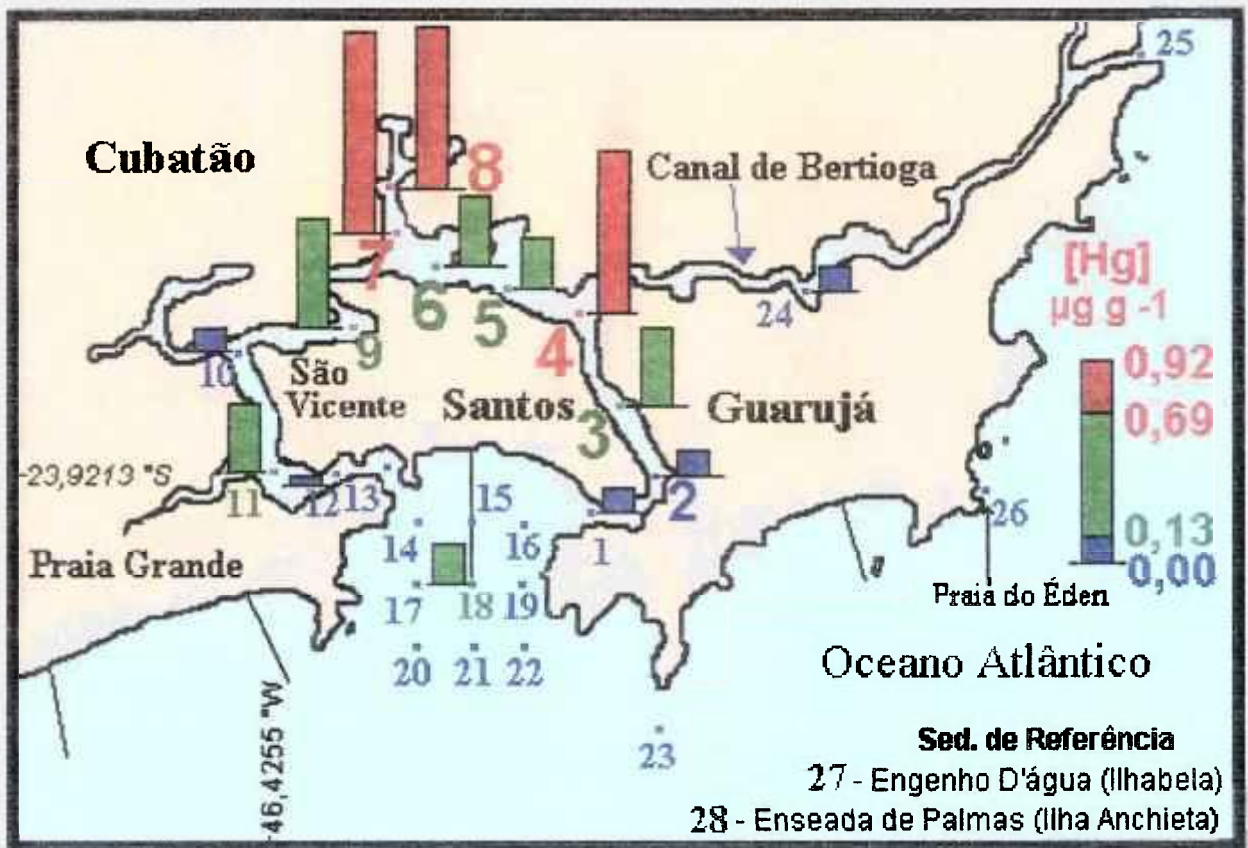
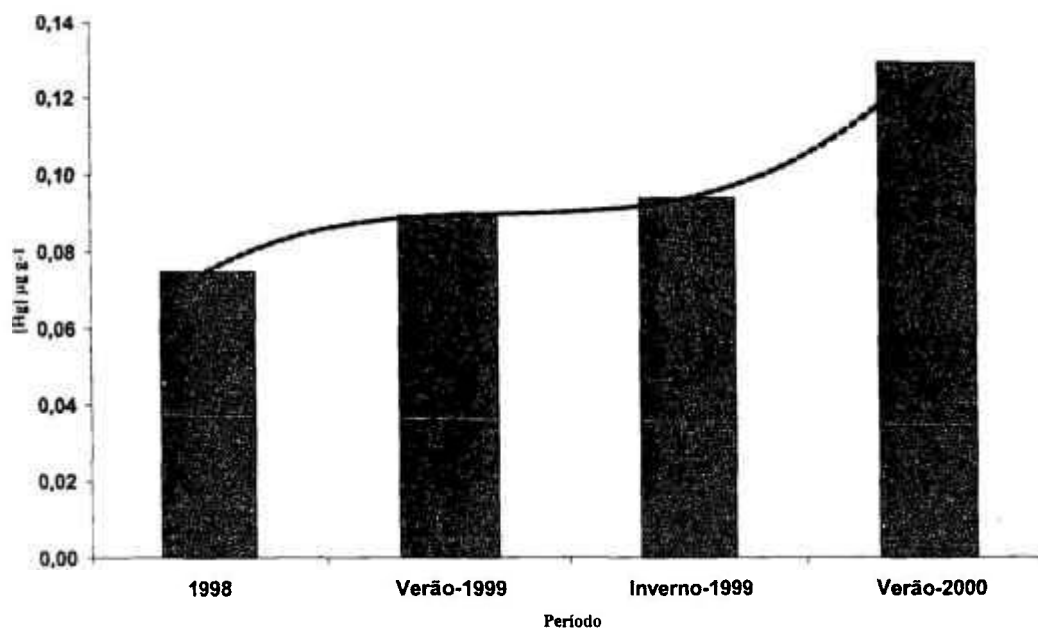


Figura 21: Representação gráfica da [Hg] sobreposta a localização dos pontos de coleta dos sedimentos da segunda série, (1998).

As determinações dos níveis de Hg em sedimentos nos mesmos pontos da baía de Santos em anos e estações climáticas posteriores (1998, Verão 1999, Inverno 1999 e Verão 2000), relacionados na segunda série de sedimentos, tiveram o valor médio dos cinco pontos calculados (TABELA 15) e estão representados na Figura 22.

**TABELA 15:** Média dos teores de Hg para os cinco sedimentos *aquáticos* da segunda série (1999/2000), coletados ao redor do emissário submarino.

Época da coleta	Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
1998	$0,075 \pm 0,065$
verão/99	$0,089 \pm 0,049$
inverno/99	$0,094 \pm 0,020$
verão/00	$0,13 \pm 0,048$



**Figura 22:** Resultado da análise sazonal, apresentando o valor médio de Hg obtido em quatro períodos (1998, Verão 1999, Inverno 1999 e Verão 2000).

Analisando-se os resultados obtidos no estudo sazonal da Figura 22, nota-se que ocorreu um pequeno aumento nos níveis de Hg. Para se confirmar essa tendência, seria necessário a continuação dessa análise sazonal por um período maior.

### 3.2.2 Discussão dos resultados de mercúrio:

Todos os sedimentos aquáticos dos pontos localizados na parte interna do estuário Santos – São Vicente, próximos à área industrial e às áreas contaminadas (**Figura 1**) da Baixada Santista (pontos de 6 a 15 da primeira série e de 3 a 9 da segunda série), apresentaram níveis de Hg acima do **TEL** ou **PEL**. Todos os sedimentos dos manguezais localizados nessas mesmas regiões também apresentaram níveis de Hg acima do **TEL**, e cerca de 25% apresentaram níveis acima do **PEL**.

Analisando-se os resultados obtidos e as respectivas regiões das coletas das amostras, é possível identificarmos as **quatro** principais fontes antropogênicas que contribuem para o aumento da concentração de mercúrio no estuário de Santos:

- 1) A influência das atividades industriais de Cubatão, cujos efluentes líquidos são liberados ao longo do Canal de Piaçaguera, na parte interna do sistema (pontos 9, 10 e 11 da primeira série de sedimentos aquáticos e 7 e 8 da segunda série). A contaminação por mercúrio nessa região é evidente, tendo alcançado concentrações de Hg acima do **PEL** (nível acima do qual é provável a ocorrência de efeito adverso à biota). Uma clara diluição pode ser observada cerca de 7 km à frente, tanto do lado do estuário de Santos (ponto 8 da primeira série de sedimentos e 5 da segunda série), como do lado do estuário de São Vicente (ponto 12 da primeira série de sedimentos aquáticos), porém, ainda encontramos nesses pontos concentrações de Hg cerca de duas vezes acima do **TEL**, nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso a biota.
- 2) A influência das atividades portuárias, como fonte isolada de contaminação de mercúrio no estuário de Santos, como pode ser verificado pelos pontos 6, da primeira série de sedimentos aquáticos, e o ponto 4 da segunda série, localizados no Canal do Porto. O alto nível de Hg pode facilmente identificar a área central do porto, alcançando níveis acima do **PEL**. Uma pequena diluição na concentração de Hg pode ser observada cerca de 5,5 km à frente (ponto 5

da primeira série e 3 da segunda série), porém ainda encontramos concentrações cerca de três a quatro vezes acima do **TEL**.

- 3) A influência da emissão de esgoto urbano pelo emissário submarino de Santos, pois a concentração de mercúrio aumenta de acordo com a proximidade da boca do emissário. Na primeira série de sedimentos, nos pontos 1 e 2, foram encontradas concentrações de mercúrio um pouco acima do **TEL**. Somente no ponto 3, distante cerca de 4,5 km da boca do emissário, é que os sedimentos podem ser considerados limpos. Na segunda série de sedimentos, o ponto 18 localizado próximo à saída do emissário submarino de Santos foi o que apresentou o maior valor de Hg.
- 4) A influência dos depósitos de lixo sólido no aterro sanitário, localizados na região do Largo do Pombeba no estuário de São Vicente, poderia explicar o aumento dos níveis de mercúrio alcançando concentrações acima do **PEL**, (ponto 13 e 14 da primeira série de sedimentos aquáticos) ou próximas do **PEL** (9 da segunda série). Uma diminuição foi observada cerca de 7 km à frente (ponto 15 da primeira série de sedimentos aquáticos e 10 e 11 da segunda série), porém ainda encontramos concentrações de Hg cerca de três vezes acima do **TEL**, com exceção do ponto 10 da segunda série. Somente na parte final do estuário de São Vicente, já próxima à Baía de Santos, é que a concentração de mercúrio volta ao nível normal (ponto 16 da primeira série de sedimentos aquáticos e 12 e 13 da segunda série). Porém, nessa região, não podemos deixar de considerar, também, a influência das atividades industriais.

Na segunda série de sedimentos, as análises de Hg dos pontos 23 (Guarujá), 26 (Guarujá, Praia do Éden), 27 (Engenho D'água, Ilha Bela) e 28 (Enseada de Palmas, Ilha Anchieta), como era esperado devido a não estarem muito próximos às fontes antropogênicas, ficaram abaixo do limite de detecção do método proposto. O retorno da utilização da região da Ilha da Moela, no Guarujá, como local de despejo de sedimentos provenientes da dragagem da região portuária de Santos foi posterior à data da coleta do sedimento (ponto 23) analisado neste trabalho (CETESB, 2001).

### **3.3 Determinação de Outros Elementos nos Sedimentos:**

#### **3.3.1 Resultados obtidos:**

Na TABELA 16 estão relacionados as médias obtidas nas duas replicatas dos outros elementos determinados (Fe, Al, Zn, Ni, Pb, Cd, Cr e Co) nas 46 amostras de sedimentos *aquáticos* da segunda série coletada, analisados por espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS), após abertura total do sedimento em forno de microonda ou após lixiviação ácida, conforme item 2.4.. Incluiu-se na Tabela, com as cores correspondentes, os limites **TEL** (Threshold Effect Level) e **PEL** (Probable Effect Level) disponíveis de alguns dos elementos determinados (*Anexo 2*).

TABELA 16: Teor de outros elementos nos sedimentos da segunda série (1998/2000).

Número do ponto TEL-PEL	Al (%)	Fe (%)	Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Co ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
			52,3-160	124-271	15,9-42,8	0,7-4,21	30,2-111	
1	3,04	1,21	18,7	40,1	9,5	6,0	< 0,50	10,9
2	3,00	0,87	17,6	47,6	8,9	5,2	< 0,50	11,2
3	3,11	0,92	7,5	44,5	7,0	4,2	< 0,50	10,8
4	5,34	2,77	37,9	180,0	21,8	10,7	0,75	204,8
5	5,21	2,68	44,1	284,4	22,2	10,3	0,92	23,5
6	6,07	2,75	44,8	86,9	25,0	12,3	0,99	19,2
7	7,91	4,99	65,6	152,8	34,1	17,0	0,42	39,7
8	6,19	7,99	97,5	312,0	44,2	15,3	0,98	89,9
9	3,33	1,76	22,8	77,6	13,2	5,1	1,49	19,6
10	0,58	0,63	< 5	14,2	2,5	0,9	< 0,50	3,7
11	5,91	2,85	53,6	37,9	10,2	4,8	< 0,50	10,3
12	0,08	0,52	< 5	7,6	1,3	0,2	< 0,50	2,5
13	0,06	0,62	< 5	10,9	2,4	1,1	< 0,50	17,0
14	3,42	1,27	12,5	34,0	9,1	4,1	< 0,50	6,5
15	2,71	1,77	18,8	41,4	11,3	5,8	< 0,50	8,3
16	1,64	0,83	10,0	23,8	4,9	2,3	< 0,50	5,3
17	2,96	1,25	18,4	35,9	10,3	5,4	< 0,50	7,8
18	3,56	1,60	28,4	61,7	12,5	7,1	< 0,50	16,8
19	3,75	1,70	29,0	44,7	13,4	6,5	< 0,50	11,8
20	2,70	1,11	9,5	49,6	7,9	3,2	< 0,50	5,25
21	2,60	1,23	19,6	32,2	14,7	4,1	< 0,50	5,75
22	4,53	2,07	40,9	55,5	17,9	8,5	< 0,50	18
23	2,28	1,14	< 5	29,7	8,1	3,8	< 0,50	5,5
24	5,53	2,35	69,5	74,4	21,2	11,6	0,85	24,5
25	1,00	0,61	< 5	16,8	5,9	1,6	< 0,50	< 2,0
26	0,92	0,26	< 5	6,0	5,2	2,9	< 0,50	2,00
27	6,25	3,49	27,9	78,2	16,6	12,5	< 0,50	9,74
28	0,78	0,91	< 5	20,8	7,9	3,9	0,85	8,29
1 (Verão-99)	4,15	2,46	34,8	57,2	17,4	8,55	< 0,50	17,4
2	4,43	1,96	34,5	52,8	14,4	7,21	< 0,50	13,7
3	3,87	1,89	23,5	42,6	13,4	6,92	< 0,50	10,2
4	4,33	2,14	28,3	50,7	15,2	7,10	< 0,50	15,4
5	4,35	2,31	23,9	51,4	14,3	7,39	< 0,50	14,9
27 - Controle	6,57	3,52	24,8	70,8	12,4	8,57	< 0,50	3,62
1 (Inverno-99)	6,06	2,47	74,9	83,3	26,5	13,50	0,85	28,0
2	4,90	1,96	111,7	53,1	14,6	7,23	< 0,50	14,0
3	4,15	1,91	37,2	57,6	16,7	6,78	< 0,50	17,0
4	4,55	2,14	31,4	51,3	15,1	7,28	< 0,50	15,5
5	4,67	2,31	21,4	52,3	16,1	7,40	< 0,50	14,5
27 - Controle	6,38	2,77	34,1	75,3	16,5	11,50	< 0,50	4,96
1 (Verão-00)	3,99	1,78	14,3	50,6	12,5	5,80	< 0,50	12,3
2	3,94	1,78	5,5	42,8	11,4	5,15	< 0,50	11,3
3	4,31	2,02	18,0	44,6	12,4	5,40	< 0,50	8,92
4	4,19	2,18	17,0	51,5	14,4	5,61	< 0,50	16,3
5	5,25	3,25	38,0	65,6	20,9	11,2	0,65	26,0
27 - Controle	7,14	3,20	22,0	79,0	17,4	12,9	0,50	14,7

### 3.3 Comparação com Trabalhos da Literatura:

A fim de acrescentar os dados obtidos neste trabalho aos apresentados na última publicação da CETESB (2001), a TABELA 17 apresenta a tabela da CETESB acrescida dos valores mínimos e máximos das concentrações de mercúrio obtidas para os diversos sedimentos analisados. Adotou-se o mesmo código de cores anteriormente utilizado para identificar os valores acima dos limites *TEL* (Threshold Effect Level) e *PEL* (Probable Effect Level) do Hg (*TEL* = 0,13  $\mu\text{g g}^{-1}$  e *PEL* = 0,67  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) (Anexo 2).

**TABELA 17:** Resumo das concentrações mínimas e máximas ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de Hg, em sedimentos de ambientes aquáticos na Baixada Santista (com número de amostras realizadas entre parênteses) encontrados em trabalhos da literatura (CETESB, 2001).

Zona		1973 (a)	1979 (b)	1989 (c)	1997 (d)	1999 (e)	1996/ 1997 (f)	1998/ 2000 (f)
Rios de Cubatão	Mínimo			< 0,04	< 0,04	<	0,24	
	Máximo			6,65	0,20	0,005	0,76	
	Nº de amostras			(15)	(18)	0,082 (12)	(9) nos mangues	
Estuário de Santos	Mínimo	0,13	0,10	< 0,04		0,021	0,16	0,11
	Máximo	8,20	1,79	2,14		0,85	1,14	0,92
	Nº de amostras	(18)	(16)	(4)		(26)	(8) e (3) nos mangues	(9)
Estuário de São Vicente	Mínimo	0,03	< 0,02			<	0,05	< 0,03
	Máximo	0,11	1,11			0,005	1,19	0,31
	Nº de amostras	(3)	(8)			0,97 (20)	(4) e (3) nos mangues	(4)
Baía de Santos	Mínimo	0,00	< 0,02			0,019	0,04	0,035
	Máximo	0,31	0,18			0,14	0,31	0,19
	Nº de amostras	(29)	(26)			(9)	(4)	(24)
Nº total de amostras		50	32	19	18	67	31	37

(a): Tommasi, 1979.

(b): CETESB, 1981.

(c): CETESB, 1990.

(d): Prósperi et al, 1998.

(e): CETESB, 2001.

(f): presente trabalho

Analisando-se a TABELA 17, podemos verificar que os níveis máximos de Hg encontrado neste trabalho, ao redor de 1  $\mu\text{g g}^{-1}$ , estão abaixo dos níveis máximos de

Hg encontrados na década de 70 no estuário de Santos, porém ainda estão acima do **PEL**. Isso mostra que, as medidas de controle das indústrias conseguiram reduzir a contaminação por mercúrio no estuário, mas ainda estão longe de resolver o problema. Na baía de Santos, os níveis de Hg estão, ainda, semelhantes aos encontrados nas décadas de 70 e 80. Enquanto que, no estuário de São Vicente, parece ter ocorrido um certo aumento nos níveis de Hg, o que sugere que o mercúrio está se espalhando pelo sistema estuarino de Santos.

### **3.4 Outras Determinações Físico-Químicas (Granulometria, Teor de $\text{CaCO}_3$ , de COT, de S e de N Total):**

Os resultados da classificação granulométrica, assim como os teores de  $\text{CaCO}_3$ , de carbono orgânico total (COT), de enxofre e de nitrogênio total estão apresentados em anexo pois, tendo sido este estudo dos sedimentos feito em parceria com outros pesquisadores, Dr<sup>a</sup> Carla Bonetti e Dr. Denis M. S. Abessa, e os dados da primeira série de sedimentos aquáticos e de mangues e da segunda série já foram empregados em suas respectivas teses (Bonetti, 2000) e (Abessa, 2002).

Os resultados da classificação granulométrica, dos teores de  $\text{CaCO}_3$ , de COT e de N total dos 16 sedimentos *aquáticos* da primeira série de amostras, coletadas entre maio de 1996 e maio de 1997, estão no *Anexo 3*. Os dos sedimentos do *manguezal*, contemporâneos dos anteriores, estão no *Anexo 4*.

A classificação granulométrica dos 28 diferentes sedimentos *aquáticos* da segunda série nos foi fornecida de modo simplificado, apenas com os resultados de areia e de lama, e estão no *Anexo 5*

(para os primeiros 28 pontos) e no *Anexo 6* (para as coletas subseqüentes do estudo sazonal), junto com os outros resultados dos teores de  $\text{CaCO}_3$ , de COT, de S e de N total.

A classificação granulométrica dos sedimentos *aquáticos* da primeira série do estuário Santos – São Vicente (*Anexo 3*), segundo Flemming (2000), pode ser definida como: os denominados **lama** (com lama >95%), os pontos de números 5, 6, 11, 13, 14 e 15; os denominados **lama ligeiramente arenosa** (com lama entre 75 e 95%), os

pontos de números 1, 2, 7, 9 e 10; os denominados ***lama arenosa*** (com 50 a 75% de lama), o ponto de número 8; os denominados ***areia lamacenta*** (aqueles entre 25 e 50% de lama), os pontos de números 3 e 8; e os denominados de ***areia ligeiramente lamacenta*** (com teores de lama entre 5 e 25%), os pontos 4 e 16.

Os sedimentos do *manguezal* do estuário (*Anexo 4*) são constituídos principalmente das frações silte e argila (***lama***), sendo que a classificação, segundo Flemming (2000), do ponto 31 seria o de ***lama*** (>95%). A maioria deles, possui de 80 a 90% de lama + areia muito fina (sendo sua classificação a de ***lama ligeiramente arenosa***). Os pontos 24, 25, 27 e 28 possuem um pouco mais de areia (>50% de lama), podendo ser classificados de ***lama arenosa***. E, finalmente, os de números 17 e 22, com mais areia (<50% de lama), sendo classificado de ***areia lamacenta***.

#### A segunda série de sedimentos (*Anexo 5*)

possui constituição bem variada, sendo que, segundo Flemming (2000), os pontos 3 e 5 seriam considerados ***lama*** (>95%); os pontos 1, 2, 4, 6, 7 e 24 seriam considerados ***lama ligeiramente arenosa*** (com lama entre 75 e 95%); os pontos de números 18(1), 19(2), 21(3) e 23 seriam considerados ***lama arenosa*** (com 50 a 75% de lama); os pontos de números 8, 9 e 16 seriam considerados ***areia lamacenta*** (aqueles entre 25 e 50% de lama); os pontos de números 10, 11, 17(2) e 22 seriam considerados de ***areia ligeiramente lamacenta*** (com teores de lama entre 5 e 25%); e os pontos 12, 13, 14, 15(4), 20, 25, 26, 27 e 28 seriam considerados ***areia***.

Os sedimentos coletados próximos a um ponto, em anos e estações climáticas posteriores (*Anexo 6*) apresentaram pequenas variações na granulometria, exceto o sedimento no ponto 1 colhido no verão de 2000, que apresentou maior quantidade de areia.

### **3.5 Análises Estatísticas:**

#### **3.5.1 Correlação entre teor de mercúrio e os outros parâmetros físico-químicos:**

A fim de se estudar a possível relação entre o teor de mercúrio encontrado nos sedimentos e os outros parâmetros físico-químicos determinados, foram calculadas as correlações de Pearson, através do coeficiente  $r$ , para se verificar a existência de uma possível relação linear entre dois dos valores quantitativos. Os valores obtidos de  $r$  estão na TABELA 18, para a primeira série de sedimentos, e na TABELA 19, para a segunda série. A TABELA 20 apresenta as principais correlações entre duas variáveis dos sedimentos da segunda série de sedimentos aquáticos do estuário (46 amostras).

Analisando os resultados da correlação de Pearson entre a concentração de mercúrio e os parâmetros físico-químicos dos sedimentos (Tabelas de 18 a 20), observa-se que a variável independente que melhor se correlacionou positivamente com a acumulação de Hg nos sedimentos foi a porcentagem de lama (Silte + Argila), cujo valor de  $r$  para a primeira série de sedimentos (aquáticos e dos mangues) foi de: 0,637, sendo que, tendo sido o valor de  $p$  menor do que 0,0005 (99,9%), essa correlação se mostra altamente significativa. Para a segunda série estes fatos se repetiram.

Já com a porcentagem de areia, os coeficientes  $r$  deram negativos para ambas as séries, com ( $p < 0,005$ ), mostrando que a interdependência é negativa, isto é, eles são inversamente proporcionais, o teor de Hg diminui com o aumento da quantidade de areia.

Com os dados da segunda série de sedimentos aquáticos do estuário (46 amostras) fizemos, também, as correlações entre as variáveis duas a duas, e os valores obtidos para as principais correlações estão na TABELA 20.

**TABELA 18:** Correlação de Pearson ( $r$ ) e coeficiente ( $p$ ) entre [Hg] e os parâmetros físico-químicos dos sedimentos da primeira série de sedimentos aquáticos do estuário e do manguezal (31 amostras).

Parâmetros	$r$	$p$ (2 caudas)
Lama(Silte+Argila)	0,637	0,0001
Areia (AF + AM + AMF)	- 0,637	0,0001
Silte	0,619	0,0002
Argila	0,597	0,0003
Areia fina (AF)	- 0,527	0,002
Areia média (AM)	- 0,435	0,014
Areia muito fina (AMF)	- 0,573	0,001
CaCO <sub>3</sub>	0,069	0,714
COT	0,148	0,428
N	0,252	0,171

**TABELA 19:** Correlação de Pearson ( $r$ ) e coeficiente ( $p$ ) entre [Hg] e os parâmetros físico-químicos dos sedimentos da segunda série de sedimentos aquáticos do estuário (46 amostras).

Parâmetros	$r$	$p$ (2 caudas)
Lama	0,457	0,001
Areia	- 0,448	0,002
CaCO <sub>3</sub>	0,369	0,012
COT	0,411	0,050
N	0,447	0,002
S	0,162	0,281

**TABELA 20:** Principais correlações entre duas variáveis dos sedimentos da segunda série de sedimentos do estuário (46 amostras, todas com  $p < 0,005$ ).

Variáveis	Correlação de Pearson ( $r$ )	Variáveis	Correlação de Pearson ( $r$ )
Ni - Co	0,908	Hg-Pb	0,685
Al - Co	0,897	Hg-Zn	0,676
Fe-Co	0,833	Hg-Ni	0,651
Al-Ni	0,780	Hg-Fe	0,620
Al-Fe	0,778	Hg-Cd	0,545
Cr-Ni	0,770	Hg-Co	0,510
Lama-N	0,717	Hg-Lama	0,457
Cr-Co	0,709	Hg-Ni	0,447

Analisando-se o conjunto de dados da correlação entre duas variáveis (TABELA 20), nota-se similaridades no comportamento de pares de variáveis, mas não se identifica grupos de elementos com comportamento similar. Por isso foi utilizado a análise de componentes principais, que é apropriada para se estudar as inter-relações entre as variáveis e também o comportamento geral dos dados.

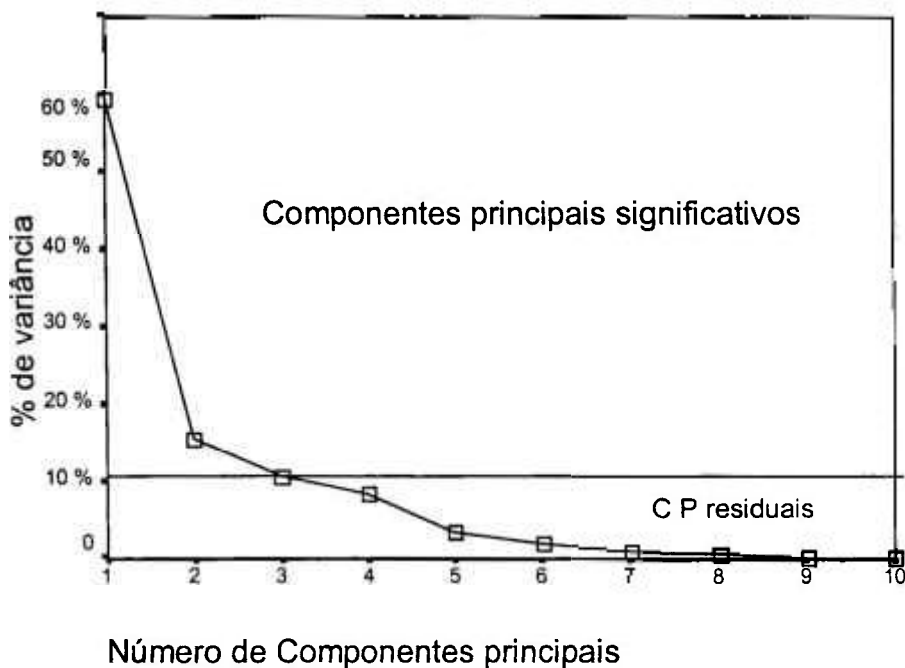
### **3.5.2 Análise dos componentes principais:**

Utilizando-se o programa computacional *SPSS* ("Statistical Package for the Social Sciences", versão 8.0) foram, primeiramente, feitos cálculos estatísticos para as 31 amostras de sedimentos aquáticos e do manguezal da primeira série.

Fazendo-se a análise das variâncias pelos parâmetros, cada componente principal apresenta uma variância distinta, cumulativa de componente para componente. Pela TABELA 21, podemos observar que a variabilidade original foi sintetizada em 10 componentes principais das 31 amostras de sedimento da primeira série. Desses componentes, o primeiro sintetiza cerca de 59,41% das informações originais, o segundo 15,46% e o terceiro 10,50%. Os três primeiros componentes somados explicam 85,37% da variabilidade dos dados. Somente eles podem ser usados para uma análise, pois apresentam uma % de variância acima ou próxima de 10 %, como mostra a Figura 23. Do quarto componente em diante, podemos desprezá-los por apresentarem valores muito pequenos para que possam explicar alguma variabilidade, sendo, por isso considerados como resíduos de variância.

**TABELA 21:** Porcentagem da variação total explicada pelos componentes principais gerados para a primeira série de sedimentos coletados.

Componentes	Variação			Soma das extrações		
	Total	% de Variância	% Cumulativa	Total	% de Variância	% Cumulativa
1	5,94	59,41	59,41	5,94	59,41	59,41
2	1,55	15,46	74,87	1,55	15,46	74,87
3	1,05	10,50	85,37	1,05	10,50	85,37
4	0,83	8,33	93,70			
5	0,35	3,47	97,17			
6	0,17	1,72	98,89			
7	0,07	0,70	99,59			
8	0,04	0,41	99,99			
9	0,00	0,00	100,00			
10	0,00	0,00	100,00			



**Figura 23:** Porcentagem de variância obtida para a concentração de Hg e as características sedimentológicas.

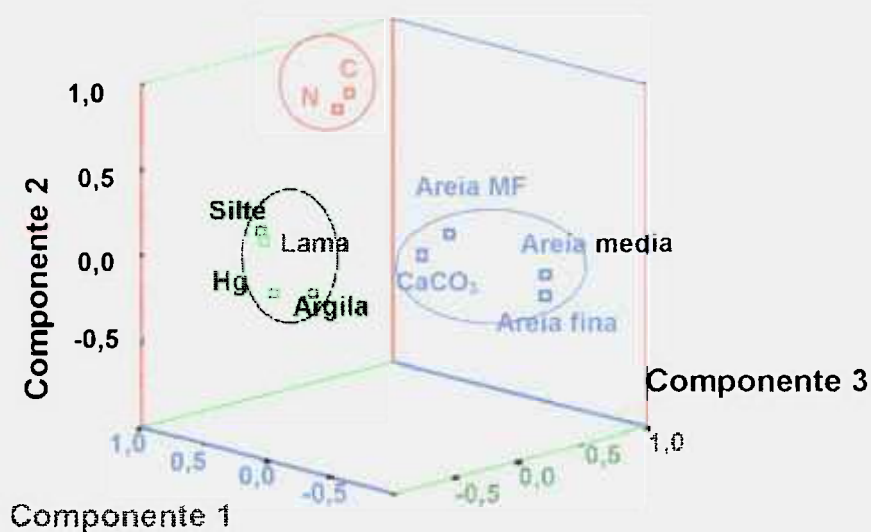
A correlação entre os componentes principais gerados sem rotação ortogonal Varimax, e as variáveis iniciais, estão apresentados na TABELA 22.

**TABELA 22** : Correlação entre as variáveis e os componentes principais gerados, para a primeira série de sedimentos.

Variáveis	Componentes Principais					
	1	2	3	4	5	6
<b>Hg</b>	0,657	-0,294	-0,298	0,456	0,430	-0,014
<b>Lama</b>	0,984	-0,095	-0,048	-0,015	-0,107	-0,086
<b>Silte</b>	0,976	-0,029	-0,090	-0,029	-0,108	-0,163
<b>Argila</b>	0,826	-0,408	0,181	0,072	-0,092	0,310
<b>C</b>	0,540	0,813	0,067	-0,001	-0,121	0,077
<b>N</b>	0,656	0,696	0,111	0,025	-0,173	0,035
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	0,454	-0,208	0,675	-0,462	0,280	-0,054
<b>Areia MEDIA</b>	-0,760	0,036	0,513	0,253	-0,224	0,098
<b>Areia FINA</b>	-0,888	-0,042	0,388	0,182	-0,082	-0,040
<b>Areia M.FINA</b>	-0,775	0,308	-0,377	-0,171	0,333	0,054

Analisando-se os dados da TABELA 22, verifica-se que o primeiro componente concentrou informações a respeito dos teores de Hg, lama, silte, argila, C, N e CaCO<sub>3</sub>, variáveis que apresentaram as principais correlações com o componente 1. Isto explica o por quê deste componente principal sintetizar cerca de 59,41% das informações sobre variabilidade.

O segundo componente principal apresentou uma maior concentração de informações a respeito das variáveis C e N. O terceiro, o menos significativo dos componentes principais mas que, ainda assim, caracteriza o sedimento, concentrou informações a respeito do CaCO<sub>3</sub>, areia média e areia fina. Posicionando-se as variáveis em um espaço tridimensional, como mostra a Figura 24, pode-se observar um agrupamento das variáveis C e N (CP-2) e outro agrupamento das variáveis CaCO<sub>3</sub>, areia média e areia fina, compondo o CP-3.



**Figura 24: Peso das variáveis nos três primeiros componentes principais da primeira série de sedimentos.**

A TABELA 23 mostra as coordenadas, fornecidas pelo programa SPSS, para os três primeiros componentes principais gerados para as 31 amostras de sedimentos aquáticos e de mangue, da primeira série coletada.

A partir destas coordenadas (TABELA 23), podemos construir um gráfico bidimensional (Figura 25), CP1 x CP2, ou tridimensional, com os três CPs (Figura 26), que representam a distribuição dos sedimentos explicada pelos componentes principais mais significativos.

**TABELA 23:** Coordenadas dos componentes principais para a primeira série de sedimentos.

	Pontos de coleta	Componentes Principais		
		CP-1	CP-2	CP-3
Estuário	1	-0,005	-1,153	0,875
	2	0,006	-0,564	-0,311
	3	-1,729	-0,624	0,406
	4	-2,035	0,479	-1,334
	5	0,810	-0,721	-0,235
	6	1,079	-1,633	0,002
	7	0,274	-0,291	0,427
	8	-0,866	-0,529	-1,184
	9	0,313	-0,691	-0,738
	10	0,243	-0,422	-0,942
	11	0,835	-1,001	-1,251
	12	-1,303	-1,100	1,176
	13	0,998	-0,766	-0,952
	14	1,196	-1,033	1,440
	15	1,003	-1,135	2,332
	16	-2,670	-0,553	2,215
Mangue	17	-1,070	0,208	-1,133
	18	0,760	0,165	-0,136
	19	0,330	0,583	-0,197
	20	0,114	-0,299	-0,910
	21	0,208	-0,513	-1,108
	22	-1,191	0,257	-0,245
	23	0,695	0,558	-0,445
	24	0,210	1,859	-0,227
	25	-0,017	0,424	-0,392
	26	0,767	1,179	0,364
	27	-0,479	0,736	-0,751
	28	-0,752	1,691	0,748
	29	0,526	1,528	0,184
	30	0,672	2,187	1,091
	31	1,079	1,176	1,230

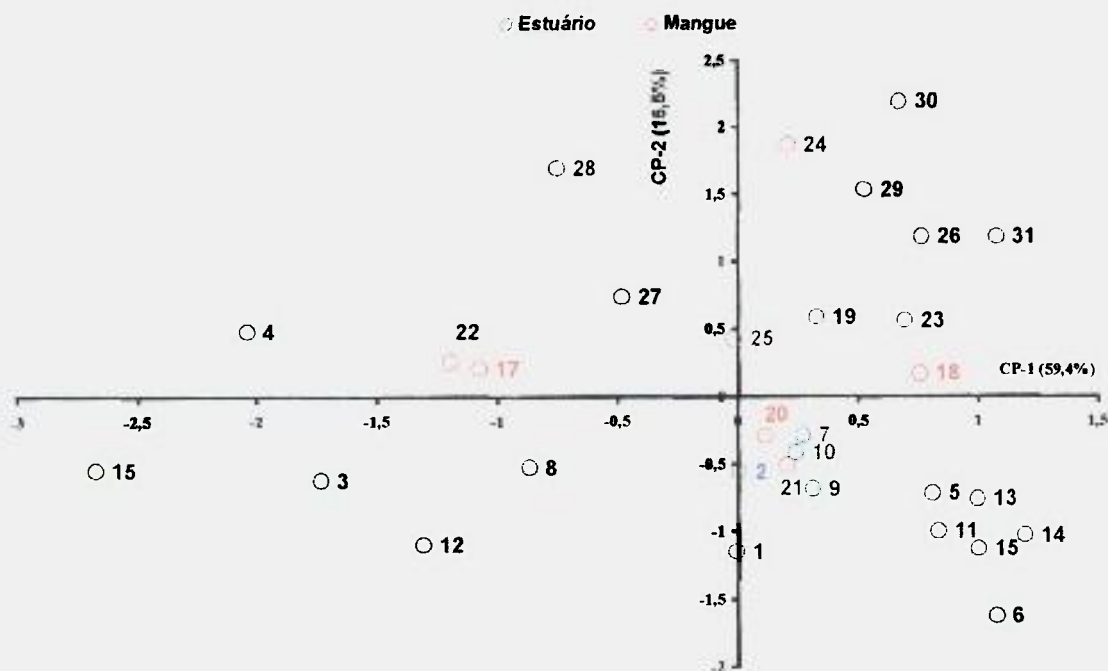


Figura 25: Distribuição Bidimensional dos sedimentos da primeira série (31 amostras) em função das coordenadas de dois componentes principais significativos (CP1 x CP2).

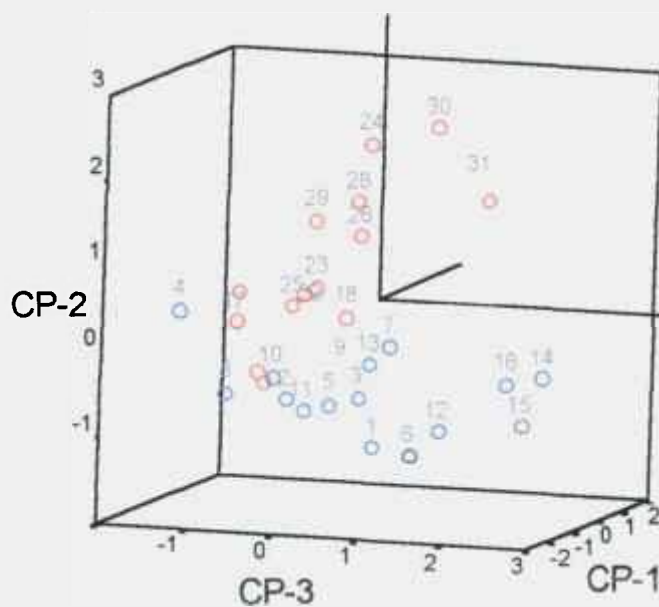


Figura 26: Distribuição Tridimensional dos sedimentos da primeira série (31 amostras) em função das coordenadas dos três componentes principais significativos.

Em ambos os gráficos podemos notar claramente a separação entre as amostras dos sedimentos do mangue e do estuário. Porém, pelo gráfico tridimensional dos três componentes principais, visualiza-se melhor a separação entre as amostras coletadas no estuário e as no mangue, observando-se melhor a distribuição espacial dos pontos de coleta da série estudada.

Por outro lado, pela distribuição bidimensional, podemos fazer uma interpretação simples da distribuição dos pontos de coleta de acordo com a distribuição das variáveis estudadas CP1 x CP2. Observa-se, como já foi dito, a quase que completa separação entre as amostras do estuário e as amostras do mangue, a qual foi conseguida pela contribuição do componente principal 2, que apresentou uma maior concentração de informações a respeito dos componentes C e N (teor de matéria orgânica), apenas os pontos 20 e 21 do mangue não foram separadas, devido o baixo teor de matéria orgânica. Observa-se, ainda, um agrupamento formado pelos pontos 5, 6, 13, 14 e 15, que representam os pontos com maior concentração de Hg (maiores índices de contaminação).

Procedeu-se de maneira análoga, utilizando-se o programa computacional *SPSS*, para se fazer os cálculos estatísticos dos componentes principais para os 46 sedimentos da segunda série.

A TABELA 24 apresenta os em 15 componentes principais em que a variabilidade original foi sintetizada. Desses componentes, o primeiro sintetiza cerca de 47,58% das informações originais, o segundo 19,21% e o terceiro 8,73%. Os três primeiros componentes somados explicam 75,52 % da variabilidade dos dados, sendo, portanto, somente eles usados para a análise gráfica.

**TABELA 24:** Porcentagem da variação total explicada pelos componentes principais gerados com rotação ortogonal varimax, para a segunda série de sedimentos coletados.

Componentes	Variação total			Soma das Extrações		
	Total	% de Variância	% Cumulativa	Total	% de Variância	% Cumulativa
1	7,14	47,58	47,58	7,14	47,58	47,58
2	2,88	19,21	66,79	2,88	19,21	66,79
3	1,31	8,73	75,52	1,31	8,73	75,52
4	0,86	5,76	81,28			
5	0,72	4,77	86,05			
6	0,49	3,29	89,33			
7	0,38	2,54	91,87			
8	0,35	2,36	94,23			
9	0,32	2,14	96,37			
10	0,23	1,50	97,87			
11	0,15	1,02	98,89			
12	0,07	0,50	99,39			
13	0,05	0,37	99,75			
14	0,03	0,22	99,97			
15	0,00	0,03	100,00			

A correlação entre os componentes principais, gerados por rotação ortogonal Varimax, e as variáveis iniciais estão apresentados na TABELA 25.

A técnica de rotação varimax (Scarmínio,1999), faz a rotação ortogonal dos componentes para encontrar uma posição mais facilmente interpretável.

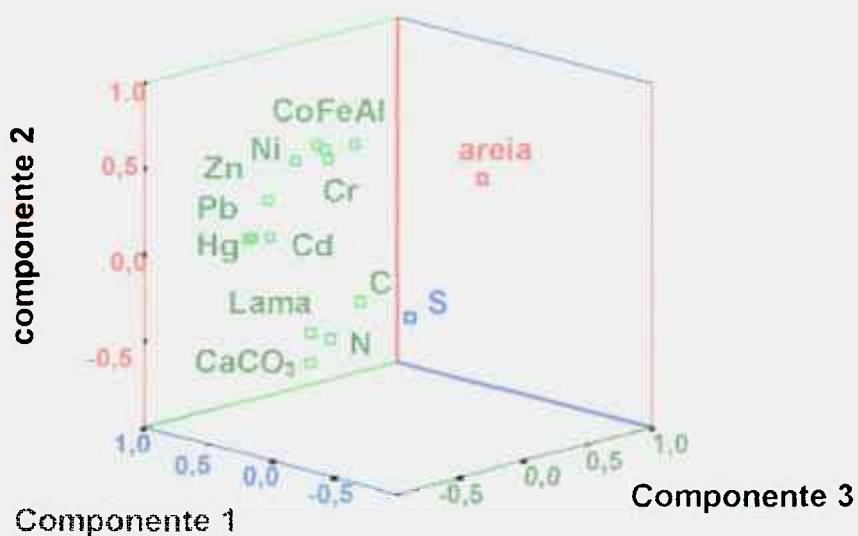
**TABELA 25:** Correlação entre as variáveis e os componentes principais gerados, para a segunda série de sedimentos.

Variáveis	Componentes Principais					
	1	2	3	4	5	6
Ni	0,888	0,372	0,074	-0,074	-0,018	0,004
Co	0,816	0,417	0,237	-0,192	0,054	0,094
Zn	0,840	0,202	-0,193	0,147	-0,009	-0,046
Fe	0,794	0,463	0,155	0,211	0,073	-0,053
Hg	0,782	0,030	-0,371	0,196	0,045	0,037
Al	0,713	0,439	0,365	-0,133	0,174	-0,010
Cr	0,703	0,398	0,148	-0,085	-0,088	-0,254
Lama	0,683	-0,582	-0,004	-0,421	-0,009	0,005
N	0,627	-0,622	0,096	0,176	-0,065	-0,209
COT	0,568	-0,429	0,267	0,499	-0,249	-0,104
CaCO <sub>3</sub>	0,451	-0,655	-0,246	0,020	0,305	-0,206
S	0,399	-0,524	0,491	0,180	0,112	0,479
Areia	-0,679	0,577	-0,020	0,425	0,045	0,009

Analisando-se os dados da TABELA 25, verifica-se que o primeiro componente concentrou informações a respeito dos teores de Ni, Co, Zn, Fe, Hg, Al, Cr, Lama, N e Carbono total, representando os componentes que apresentaram as principais correlações. Isto explica o porquê deste componente principal sintetizar cerca de 48 % das informações sobre variabilidade.

O segundo componente principal apresentou uma maior concentração de informações a respeito do componente areia. O terceiro componente, o menos explicativo dos componentes significativos, mas que, ainda assim, explica uma característica do sedimento, concentrou informações a respeito do S.

Posicionando-se as variáveis em um espaço tridimensional, como mostra a Figura 27, pode-se observar o distanciamento, da variável S, em relação às demais.



**Figura 27: Peso das variáveis nos três primeiros componentes principais da segunda série de sedimentos**

A TABELA 26 mostra as coordenadas, fornecidas pelo programa SPSS, para os três primeiros componentes principais gerados para as 46 amostras de sedimentos aquáticos da segunda série coletada.

A partir destas coordenadas (TABELA 26), podemos construir um gráfico bidimensional (Figura 28), CP1 x CP3, ou tridimensional, com os três CPs (Figura 29), que representam a distribuição dos sedimentos explicada pelos componentes principais mais significativos.

**TABELA 26:** Coordenadas dos três primeiros componentes principais para a segunda série de sedimentos.

Pontos de coleta	Componentes Principais			Pontos de coleta	Componentes Principais		
	CP-1	CP-2	CP-3		CP-1	CP-2	CP-3
1	-0,482	1,393	-0,622	29 (V-99-01)	0,191	-0,170	-0,824
2	-0,812	2,153	-0,504	30 (V-99-02)	0,364	-0,854	-0,316
3	-1,071	2,042	0,097	31 (V-99-03)	-0,156	0,379	0,099
4	-0,180	0,845	5,624	32 (V-99-04)	0,352	-0,655	-0,030
5	0,606	1,516	0,214	33 (V-99-05)	0,057	0,623	-0,257
6	0,978	1,490	-0,588	34(V99contr)	0,898	-0,868	-0,301
7	2,337	0,784	0,909	35 (In-99-01)	1,465	0,282	-1,373
8	2,661	-0,985	2,183	36 (In-99-02)	1,165	-0,400	-0,750
9	-0,979	-0,617	0,223	37 (In-99-03)	0,278	0,851	-0,396
10	-1,645	-0,743	0,094	38 (In-99-04)	0,427	-0,738	-0,109
11	0,410	-1,084	-0,120	39 (In-99-05)	0,078	1,055	-0,331
12	-1,619	-0,827	0,071	40(In99cont)	1,109	-1,327	-0,701
13	-1,672	-0,813	0,437	41 (V-00-01)	-0,281	-0,501	0,027
14	-0,397	-0,791	-0,112	42 (V-00-02)	-0,340	-0,877	0,058
15	-0,218	-0,757	-0,066	43 (V-00-03)	-0,220	0,465	0,136
16	-1,116	0,084	-0,087	44 (V-00-04)	0,014	-1,013	0,311
17	-0,337	-0,557	-0,103	45 (V-00-05)	0,710	0,642	-0,337
18	-0,402	1,203	0,429	46(V00contr)	1,203	-1,105	-0,296
19	-0,174	1,178	-0,355				
20	-0,632	-0,830	-0,028				
21	-0,651	1,217	-0,030				
22	0,607	-0,410	-0,095				
23	-0,760	0,726	-0,456				
24	1,044	1,630	-1,073				
25	-1,264	-0,906	-0,245				
26	-1,199	-0,805	-0,271				
27	1,202	-1,114	-0,315				
28	-1,548	-0,808	0,178				

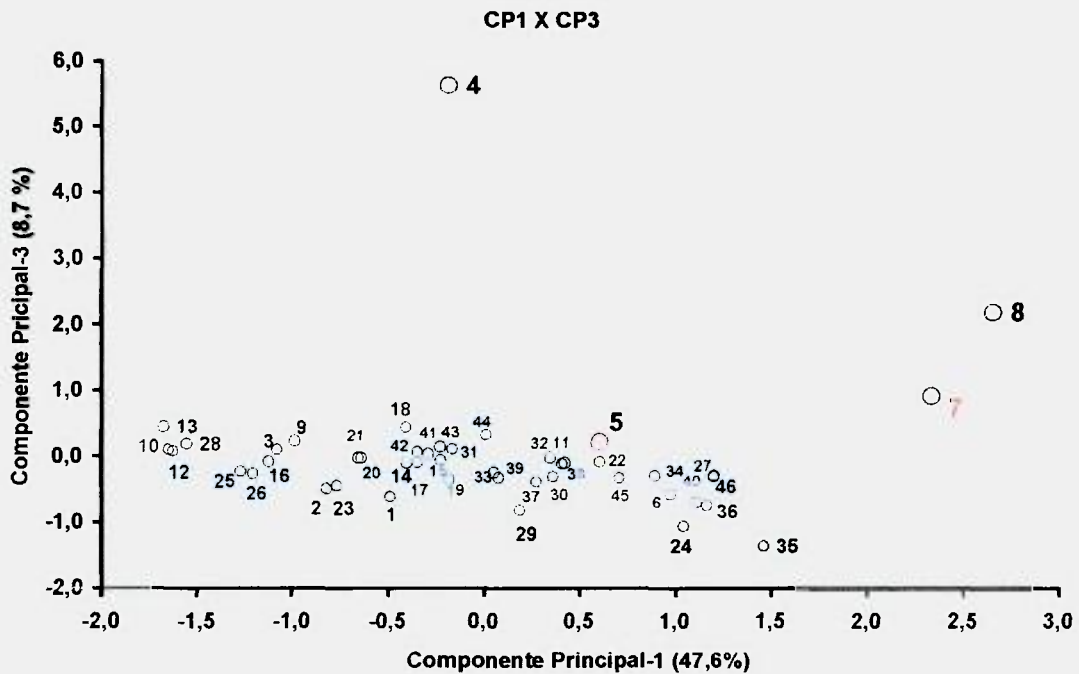


Figura 28: Distribuição Bidimensional dos sedimentos da segunda série (46 amostras) em função das coordenadas de dois componentes principais significativos (CP1 x CP3).

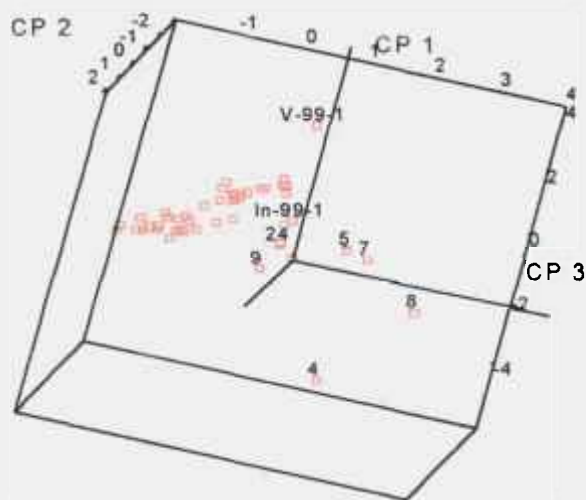


Figura 29: Distribuição Tridimensional dos sedimentos da segunda série (46 amostras) em função das coordenadas dos três componentes principais significativos.

Observando-se a distribuição espacial dos pontos de coletas nos gráficos bi e tridimensionais verificamos um agrupamento principal obtido pelo componente principal 1, o qual concentra informações a respeito das concentrações de Ni, Co, Zn, Fe, Hg, Al, Cr, Lama, N e Carbono total. Essas variáveis foram as que apresentaram as principais correlações com o componente principal-1 (TABELA 25). Esse agrupamento vai se deslocando para valores mais elevados do CP-1, de acordo com o aumento da contaminação no sistema.

Entretanto, podemos verificar que três pontos (4, 7 e 8) estão bastante afastados do agrupamento principal. Analisando-se os resultados obtidos para estas amostras, verificamos que os sedimentos apresentam um nível de contaminação para alguns elementos (Hg, Zn, Pb) muito acima do que os outros pontos de coleta e quase todos acima do *PEL*. E, ainda, que o ponto 5, que apresentou um certo afastamento do agrupamento principal, observado no gráfico tridimensional (Figura 29), apresentou valor acima do *PEL* para o Zn. Indicando que estes locais de amostragens devem ser estudados com maior cuidado.

### **3.6 Discussões Gerais:**

Baseado-se nos fatos obtidos pela análise estatística dos dados, e, portanto, a fim de se obter uma correlação da [Hg] em função da porcentagem de lama e de areia dos sedimentos, construíram-se gráficos dos teores destes parâmetros nos sedimentos em função do ponto coletado, para verificarmos se a distribuição pode explicar algumas das variações observadas entre as duas séries de coletas, com relação aos resultados de mercúrio.

Os gráficos obtidos para cada série de sedimentos coletados, aquáticos e do mangue, estão apresentados nas Figuras de 30 a 32. A Figura 31 traz a comparação entre as concentrações de Hg e a granulometria dos sedimentos aquáticos das duas séries, coletados em pontos próximos.

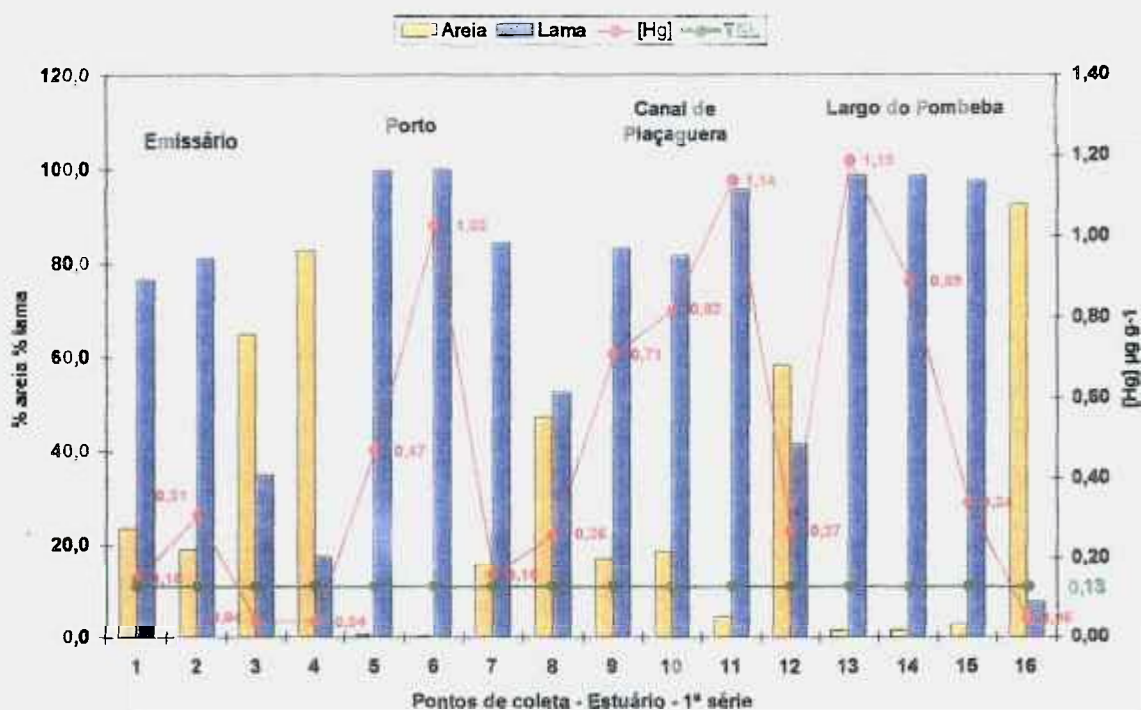


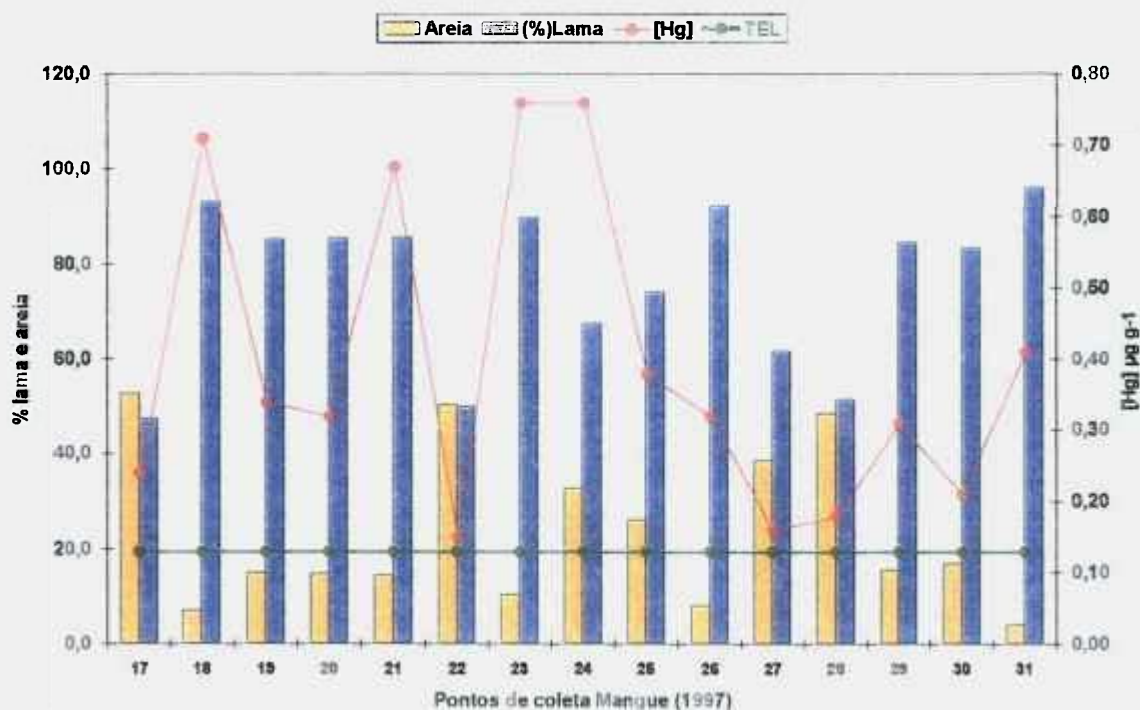
Figura 30: Distribuição da concentração de Hg e da % de areia e de lama nos sedimentos aquáticos do estuário, coletados na 1ª série.

Vários pontos discutidos podem ser visualizados e estão sintetizados nestes gráficos. Como exemplo, examinando-se os níveis de mercúrio encontrados na 1ª série de sedimentos aquáticos (Figura 30) em relação aos teores de lama e de areia, verificamos que apenas três amostras, as dos pontos 3 e 4, localizados na baía de Santos, e o ponto 16, localizado no final do estuário de São Vicente, apresentaram níveis de Hg abaixo do *TEL* de  $0,13 \mu\text{g g}^{-1}$  (limite definido pela legislação canadense, e adotado pela CETESB, abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica).

Na região do emissário submarino, pontos 1 e 2 (Figura 30), encontramos valores de [Hg] um pouco acima do *TEL*. Na região portuária, pontos 5 e 6, foi evidente o aumento do teor de Hg nos sedimentos, sendo que no ponto 6, área central do porto, encontramos [Hg] acima do *PEL* de  $0,698 \mu\text{g g}^{-1}$ , nível provável de ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica.

Os pontos 9, 10 e 11 (Figura 30), localizados no canal de Piaçaguera, local onde são recebidas as descargas dos efluentes das indústrias de Cubatão, estão todos com [Hg] acima do PEL, confirmando a contaminação por Hg provocada pelas indústrias.

Já no ponto 12 (Figura 30), localizado entre o canal de Piaçaguera e o Largo do Pombeba, notamos uma grande redução nos níveis de Hg, que volta a subir nos pontos 13 e 14, o que a princípio, poderia ser devido ao impacto dos depósitos de lixo localizados próximo ao Largo do Pombeba. Porém, se analisarmos o teor de lama e areia no ponto 12, concluímos que a redução da [Hg] nesse ponto pode ter sido devido à redução do teor de lama, o qual voltou a subir nos pontos 13 e 14, assim como os níveis de mercúrio. Isso nos leva a supor que esses pontos, 12, 13 e 14, ainda sofrem um grande impacto devido aos poluentes gerados pelas indústrias. Somente nos pontos 15 e 16, já no final do estuário de São Vicente, é que podemos notar a redução dos níveis de Hg, estando de acordo com o distanciamento das fontes poluidoras.



**Figura 31:** Distribuição da concentração de Hg e da % de areia e de lama nos sedimentos do mangue do estuário, coletados na 1ª série (1997).

Na Figura 31 (distribuição da concentração de Hg e da % de areia e de lama nos sedimentos do mangue do estuário, coletados na 1ª série), pode-se visualizar que os sedimentos provenientes do mangue possuem maior homogeneidade tanto na contaminação por mercúrio como na distribuição granulométrica. Todas as amostras dos sedimentos do manguezal estão acima do valor de TEL, e cerca de 25% das amostras, pontos 18, 21, 23 e 24, estão acima do valor de PEL. Estes últimos, que se localizam ao lado do canal de Piaçaguera, são os pontos que sofrem maior impacto dos efluentes industriais (por exemplo, da Carbocloro) trazidos pelos rios Cubatão e Perequê.

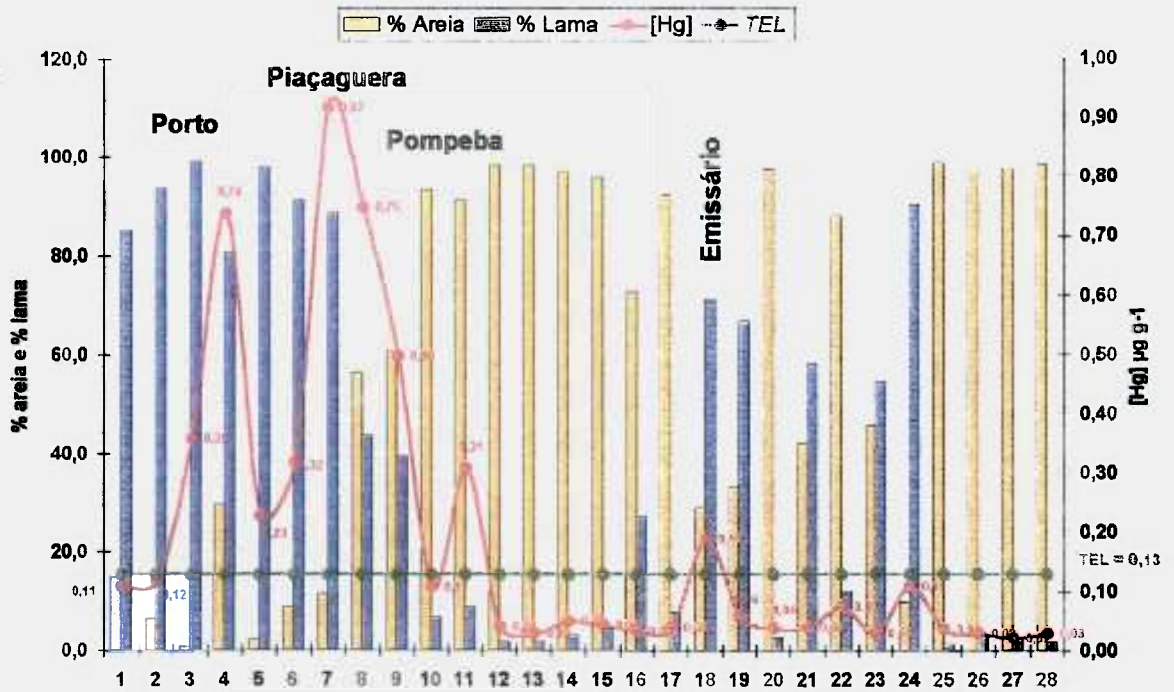


Figura 32: Distribuição da concentração de Hg e da % de areia e de lama nos sedimentos aquáticos do estuário, coletados na 2ª série.

Analisando-se a Figura 32 (distribuição da concentração de Hg e da % de areia e de lama nos sedimentos aquáticos coletados na 2ª série) podemos verificar um aumento dos níveis de Hg no canal do porto, a partir do ponto 1 (próximo a baía de Santos) até o ponto 4 (área central do porto), este último apresentando nível de Hg acima do PEL. Podemos, também, observar diminuição do nível de Hg nos pontos 5 e

6, localizados entre o porto e o canal de Piaçaguera. Como esses pontos possuem os teores de lama e de areia próximos aos do ponto 4 (Porto), podemos comparar os níveis de Hg, os quais indicam impacto das atividades portuárias na contaminação deste elemento, causando sua elevação.

Verificamos que os maiores níveis de Hg nos sedimentos foram encontrados no canal de Piaçaguera, pontos 7 e 8 (Figura 32), que, como já foi dito, é o local do estuário que sofre maior impacto dos efluentes industriais.

Ainda na Figura 28, observa-se, também, que o ponto 11, à frente, já próximo ao final do estuário de São Vicente, apresentou um aumento no nível de Hg em comparação com o ponto 10. Na baía de Santos próximo à boca do emissário submarino, foi verificado nível de Hg um pouco acima do TEL, o que também indica um pequeno impacto causado pelo esgoto urbano, lançado na baía de Santos.

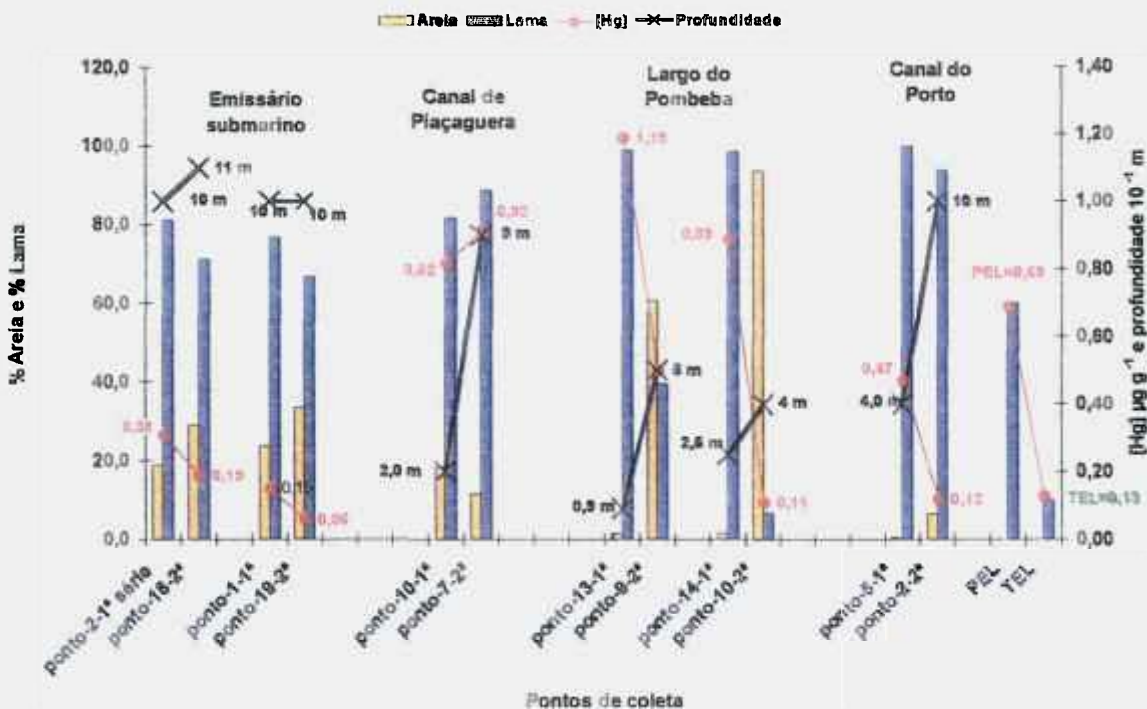


Figura 33: Comparação entre as concentrações de Hg, a granulometria e a profundidade onde os sedimentos foram coletados, em pontos próximos nas duas séries.

Na Figura 33, em que se faz comparação entre as concentrações de Hg e a granulometria dos sedimentos aquáticos das duas séries, coletados em pontos próximos, observamos que os pontos 9 e 10 da 2ª série, no largo do Pompeba, apresentaram valores bem menores nos níveis de Hg e de lama, com o aumento do teor de areia, quando comparados com pontos coincidentes da 1ª série. Aliás, nesta Figura 31, fica clara a correlação entre os teores encontrados de Hg e a granulometria dos sedimentos, justificando, inclusive, a obtenção de valores diferentes para a [Hg] em pontos próximos.

A maior diferença encontrada neste trabalho, entre as duas séries, de 1996 e 1998, foi no Largo do Pompeba, tanto nos níveis de Hg como no teor de lama, ambos apresentando um grande decréscimo em um período tão pequeno, com aumento no teor de areia. Essa variação pode, também, ser explicada pela diferenças de profundidade dos pontos de coleta, que, apesar de estarem próximos, os da primeira série são de uma profundidade inferior (mais próximos às margens). O ponto 13 da 1ª série (0,9 m) apresentou [Hg] = 1,19  $\mu\text{g g}^{-1}$ , estando acima do PEL, enquanto que o ponto 9 da 2ª série (5 m), apresentou [Hg] = 0,50  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Ainda assim, apesar das diferenças de profundidade, pode, também, sugerir a possibilidade da ocorrência de dragagens denunciadas pelo Greenpeace e pela ACPO (Associação de Combate aos POPs).

Em abril de 1998, a organização não governamental Greenpeace, e, também, em agosto de 1998, a ACPO, relataram a ocorrência de dragagens de grandes quantidades de sedimentos em áreas ambientalmente comprometidas por substâncias tóxicas mutagênicas no estuário de Santos – São Vicente. A ACPO concluiu que a razão da CETESB, em 1999, ter encontrado níveis de mercúrio exageradamente menores que os encontrados pelo Greenpeace em 1998, em pontos coincidentes, seria devido às intensas dragagens observadas na região justamente entre as amostragens. Assim, na amostragem da CETESB(1999), muito do material contaminado já havia sido removido para destino ainda obscuro. Relatou, também, que haviam indícios de que muito do material contaminado dragado do estuário santista foi utilizado como aterro em um Shopping Center na cidade de Praia Grande (ACPO, 2002).

A única região do estuário onde foi observada um discreto aumento nos níveis de Hg e de lama na 2ª série em relação à 1ª, foi no canal de Piaçaguera. Pode-se supor que esta ocorrência, seja, também, uma das conseqüências das dragagens relatadas pelo Greenpeace, no Rio Perequê em 1998, quando alertaram para o fato de que essas dragagens poderiam atuar como uma fonte significativa de contaminantes (no nosso caso: Hg e lama) para as águas (ACPO, 2002).

No Canal do Porto encontramos, também, menores níveis de Hg e teor de lama na 2ª série em relação aos da 1ª série. Este fato também pode ser explicado pelas dragagens periódicas que ocorrem neste local (estas registradas), com a finalidade de manter a profundidade adequada da calha do canal, para garantir a navegação de grandes navios cargueiros.

O ponto 5 da 1ª série coletado mais próximo às margens do Canal do Porto, área esta não alcançada pelas dragagens, à uma profundidade de 4 metros, a [Hg] obtida foi de  $0,47 \mu\text{g g}^{-1}$ , acima do **TEL**, enquanto que o ponto 2 da 2ª série, coletado a 10 metros de profundidade, local atingido pelas dragagens periódicas, a [Hg] obtida foi de  $0,12 \mu\text{g g}^{-1}$ , inferior ao **TEL**.

Para a 2ª série de sedimentos *aquáticos* (1998-2000), também determinamos outros elementos (Fe, Al, Zn, Ni, Pb, Cd, Cr e Co) nas 46 amostras. A distribuição dos teores dos elementos pelos pontos coletados foram divididas em quatro gráficos (Figuras de 34 a 37), onde se compara com a distribuição de Hg.

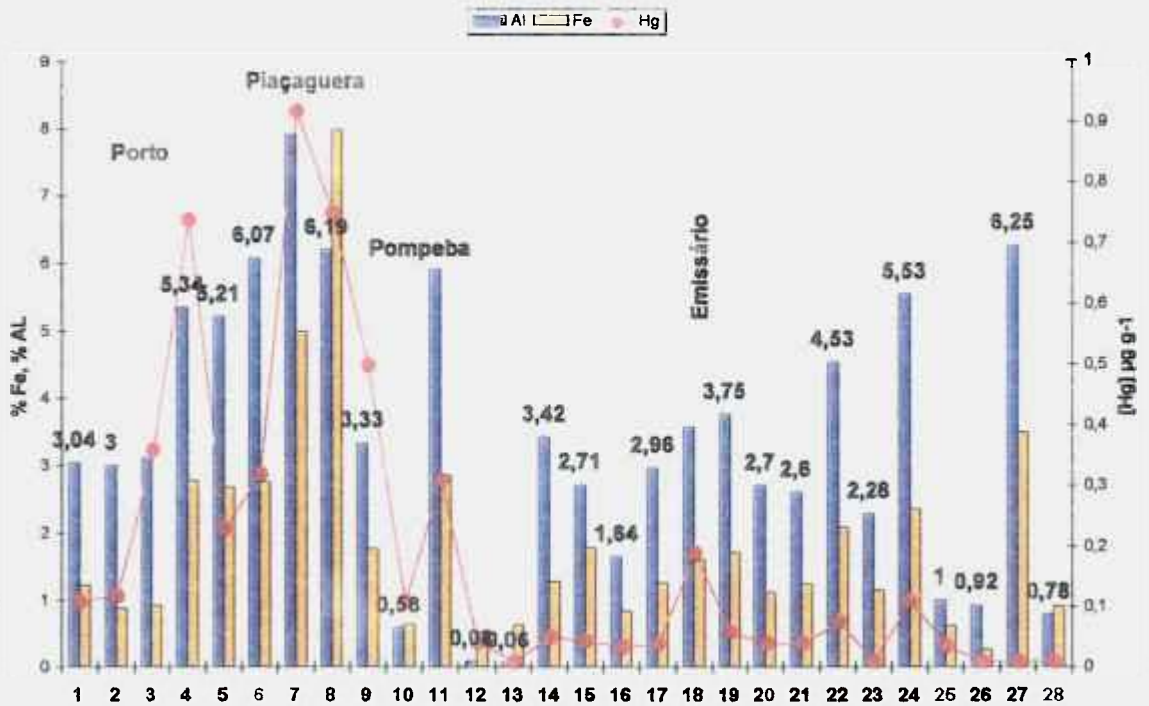


Figura 34: Distribuição de Fe, Al e Hg nas amostras de sedimentos da 2ª série.

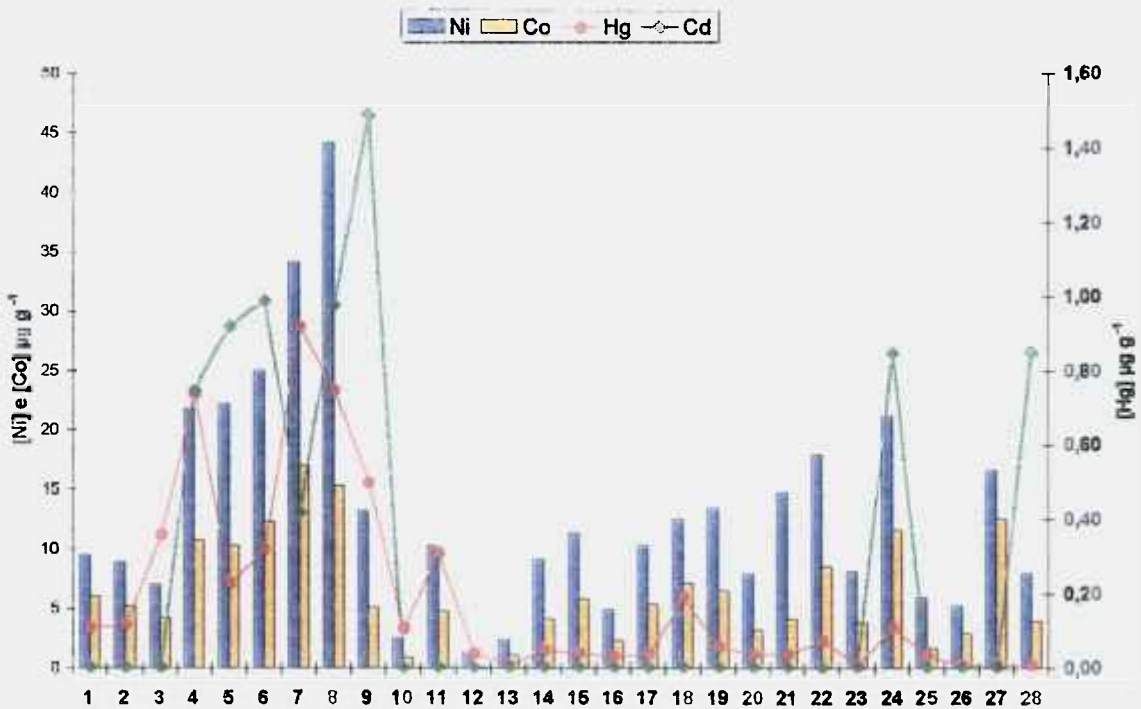


Figura 35: Distribuição de Ni, Co, Cd e Hg nas amostras de sedimentos da 2ª série(1998).

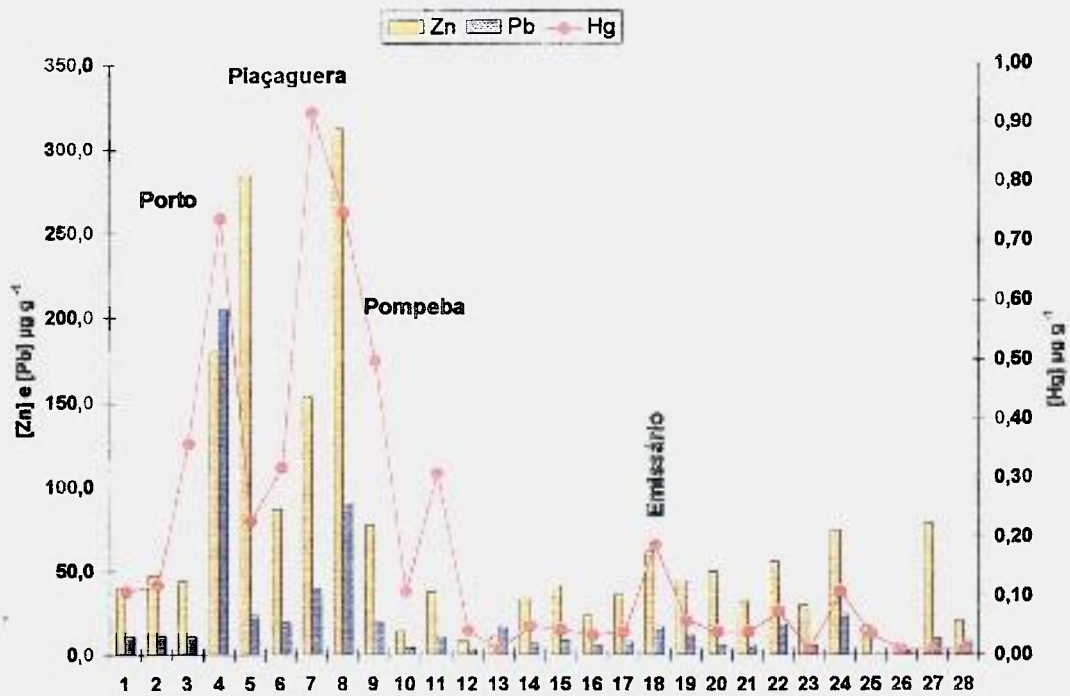


Figura 36: Distribuição de Zn, Pb e Hg nas amostras de sedimentos da 2ª série(1998).

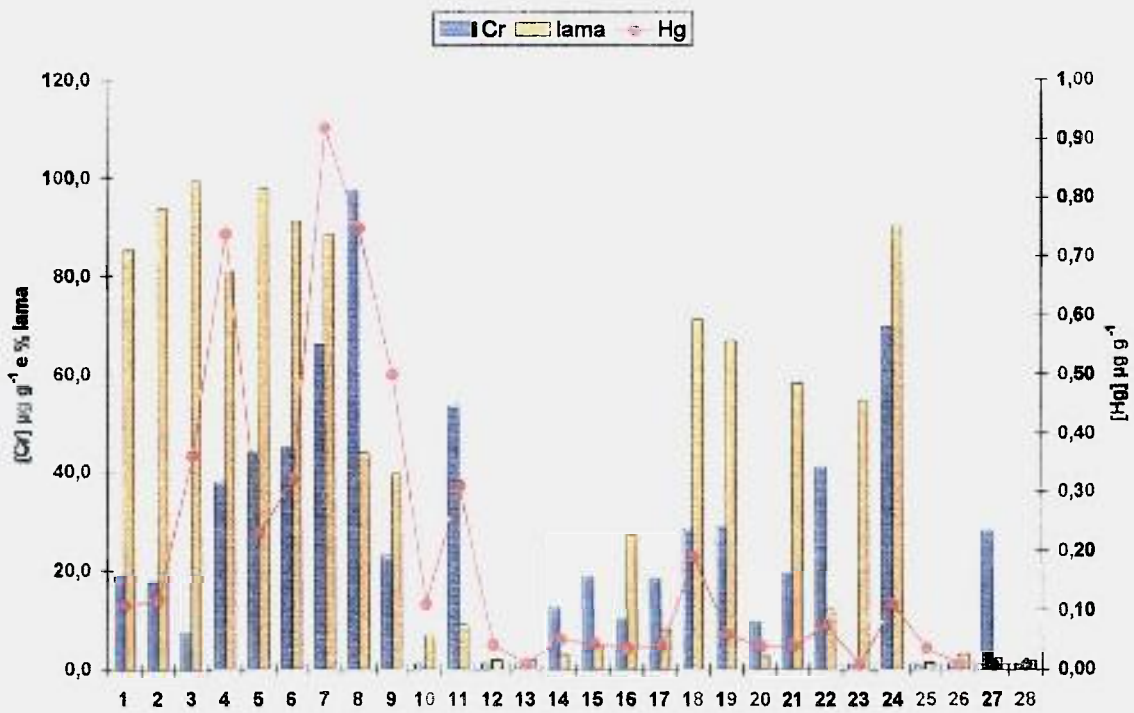


Figura 37: Distribuição de Cr, Llama e Hg nas amostras de sedimentos da 2ª série(1998).

Analisando-se as Figuras 34, 35 e 37, observamos que os elementos Al, Fe, Ni, Co e Cr, tiveram um comportamento semelhante, apresentando os maiores níveis no canal de Piaçaguera (onde há a descarga de efluentes industriais), ficando evidente que ocorre diluição dos poluentes nos dois lados do estuário.

No ponto 4 (Canal do Porto), notamos uma pequena contribuição das atividades portuárias para a contaminação destes elementos, uma vez que se verifica um patamar de estabilidade dos seus teores entre os pontos 4, 5 e 6, caindo para níveis bem mais baixo (pontos 3, 2, e 1) até o final do canal do Porto (baía de Santos).

No estuário de São Vicente, a diminuição dos teores desses outros elementos apontam, também, para a suspeita da dragagem que deve ter sido feita no Largo do Pompeba, onde verificamos uma clara diluição nos pontos 9 e 10, voltando a subir no ponto 11, já mais para o final do estuário de São Vicente, na foz de um outro rio vindo da região da Praia Grande, local de depósito de resíduos industriais (Figura 1, página 6), onde encontramos uma  $[Cr]$  de  $53,6 \mu\text{g g}^{-1}$ , até atingir níveis bastante baixos no final do estuário (pontos 12 e 13).

A distribuição dos elementos Zn e Pb (Figura 36), mostra que ambos apresentaram um comportamento muito próximo ao comportamento apresentado pelo Hg, confirmado pelos resultados da correlação de Pearson (TABELA 2020, página 86). Os níveis mais elevados foram encontrados no canal de Piaçaguera, ponto 8, valor acima do *PEL* respectivo para o Zn e próximo ao *PEL* respectivo para o Pb (Anexo 2). Observa-se uma diluição dos níveis de Pb e Zn, entre o canal de Piaçaguera e o canal do Porto, com um valor acima do *PEL* para o Zn no ponto 5 e um valor muito acima do *PEL* para o Pb no ponto 4 (área central do Porto), indicando que o impacto causado pelas atividades portuárias sobre a contaminação do Pb, é maior do que a causada pelas atividades industriais.

O elemento Cd foi o que apresentou um comportamento diferente de todos os outros elementos analisados neste trabalho (Figura 35). Verificamos um aumento no nível de Cd, um pouco acima do *TEL*, na área central do Porto, ponto 4, e aumentando nos pontos 5 e 6, entre o canal do Porto e o canal de Piaçaguera. Estes dois últimos

pontos estão localizados ao lado de um Lixão (Figura 1, página 6 e Figura 8, página 41). O teor de Cd diminui no ponto 7 e volta a subir no ponto 8 (canal de Piaçaguera). Entretanto o valor mais elevado de Cd, porém ainda bem abaixo do *PEL*, foi encontrado no ponto 9, local também próximo ao Lixão. Um outro aumento no nível de Cd (um pouco acima do *TEL*), foi encontrado no ponto 24, localizado no canal de Bertioga, local do qual não temos nenhuma informação sobre a existência de Lixão. Porém, estas constatações deixam um forte indício de que o maior impacto ambiental de contaminação por Cd é causado pela presença de depósitos de resíduo doméstico (Lixão), os quais devem conter, por exemplo, pilhas descartadas.

#### **4. Conclusões:**

O método **FIA-CVAAS** implantado no Laboratório de Caracterização Química mostrou ser eficiente quanto à especificidade e seletividade; linearidade; sensibilidade; exatidão; precisão e também se revelou um método robusto, por se mostrar praticamente insensível a pequenas variações, durante a execução do procedimento.

Por meio da estimativa da incerteza expandida foi verificada a contribuição de cada etapa do procedimento analítico. Concluímos que a maior influência na incerteza global foi proveniente da curva de calibração, seguida pela recuperação do analito, ambas relacionadas com a resposta obtida pelo equipamento. Isso indica que, a obtenção de um valor menor para a incerteza expandida só seria possível com a mudança da técnica analítica.

A incerteza expandida obtida (20,9%), esta de acordo com outros trabalhos que utilizaram análise por espectrofotometria de absorção atômica (EURACHEM/CITAC, 2000; CAMPOS, 2001). Portanto, qualquer conclusão que se possa tirar da análise de resultados obtidos por esta técnica, que apresentarem uma variação inferior a 20%, deve ser feita com cautela.

Analisando-se os resultados de mercúrio nas amostras de sedimentos do estuário Santos - São Vicente foi possível a identificação das quatro principais fontes antropogênicas que contribuem para o aumento da contaminação por mercúrio no estuário de Santos:

- 1) Influência das atividades industriais de Cubatão;
- 2) Influência das atividades portuárias;
- 3) influência da emissão de esgoto urbano pelo emissário submarino de Santos;
- 4) influência dos depósitos de lixo sólido em aterros sanitários (Lixão), com o localizado na região do Largo do Pompeba no estuário de São Vicente.

Comparando-se alguns dos resultados obtidos neste trabalho com resultados da concentração de mercúrio obtidos pela CETESB em 1980 (BOLDRINE & PERREIRA, 1987), em pontos similares, podemos concluir que apenas na região sob influência das atividades industriais, houve um pequeno decréscimo na concentração de Hg, o que poderia demonstrar a eficiência de parte da recuperação do estuário que teve início em 1984, quando a CETESB, começou a exigir melhoria das indústrias no controle das fontes de poluentes, assumindo-se que não tenha havido dragagens na região. Nas demais áreas tivemos um aumento na concentração de Hg.

Foi observado que, em alguns pontos do estuário, os níveis de Hg dos sedimentos da coletados na 1ª série (1996-1997) apresentaram valores superiores aos sedimentos coletados na 2ª série.

No Canal do Porto (ponto 5, da 1ª série), os sedimentos foram coletados próximos às margens do canal (profundidade de 4m), local não atingido pelas dragagens periódicas, e a concentração de mercúrio encontrada foi cerca de 4 vezes maior em relação ao ponto 2 da 2ª série, coletado a 10 metros de profundidade (meio do canal), local sujeito às dragagens periódicas. Embora os pontos estejam bastante próximos, estes valores comprovam a retirada de sedimentos contaminados da calha do Canal do Porto pelas dragagens, onde os sedimentos apresentaram  $[Hg] < TEL$ .

Na análise estatística, foi constatado que os elementos Al, Fe, Ni, Co e Cr tiveram um comportamento semelhante, apresentando os maiores níveis no canal de Piaçaguera, local impactado pelas atividades industriais. Já os elementos Zn e Pb, tiveram um comportamento mais próximo ao Hg, indicando influência do impacto causado pelas atividades industriais e portuárias.

Observou-se que o elemento Cd aparece em maior concentração nos pontos 4, 5, 6, 8 e 9 (segunda série, TABELA 16), próximo ao aterro sanitário, mas, também, das indústrias. Isto pode sugerir que há um impacto ambiental pela contaminação por Cd causado pela presença de depósitos de lixo doméstico na região (pilhas).

Outra influência claramente visível é a da granulometria do sedimento com o teor de mercúrio. Pode-se concluir que existe correlação do aumento do teor de Hg no sedimento com a diminuição de sua granulometria. Quanto mais fino é o sedimento, maior sua capacidade de adsorver mercúrio e outros elementos metálicos.

Concluimos que o mercúrio é um dos contaminantes mais preocupantes do estuário. Entre todos os elementos analisados na 2ª série de sedimentos, foi o que apresentou valores acima do *PEL* e *TEL* em um maior número de pontos analisados.

A análise multivariada demonstrou sua importância, gerando informações que ajudaram na interpretação e confirmação dos dados obtidos pelas análises químicas.

## **5. Referências Bibliográficas:**

- ABESSA, D.M.S. "Avaliação da Qualidade de Sedimentos do Sistema Estuarino de Santos, SP, Brasil." Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo, 290p+ anexos (2002).
- ABICLOR (Associação Brasileira da Indústria de Álcalis, Cloro e Derivados") Workshop - Avaliação Global do mercúrio" ocorrido dias 20 e 21 de fevereiro de 2002, na FIESP, em São Paulo, SP, Brasil.
- ACPO - Associação de Combate aos POPs e Associação de Consciência de Preservação Ocupacional, Santos/SP, Brasil. In <http://sites.uol.com.br/acpo94/Mercurio.htm> [Available] (2002).
- ACPO (Associação de Consciência à prevenção ocupacional – Signatária do Ban Mercury Working Group) A influência da Indústria de Cloro-Soda na Baixada Santista Visão do Trabalhador. Workshop - Avaliação Global do mercúrio" ocorrido dias 20 e 21 de fevereiro de 2002, na FIESP, em São Paulo, SP, Brasil.
- ADAMS, M. J., "*Chemometrics in Analytical Spectroscopy*", RSC Analytical Spectroscopy Monographs, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England (1995).
- AKAGI, H. and Nishimura H., *Advances in Mercury Toxicology*, Ed. Plenum, New York, 53-63 (1991).
- ANDRADE, H. and Souza, J.J. "*Solos: Origem, componentes e Organização*", Ed. FAEPE, Universidade Federal de Lavras, MG, Brasil.
- BAN MERCURY WORKING GROUP - UNEP, Workshop - Avaliação Global do mercúrio" ocorrido dias 20 e 21 de fevereiro de 2002, na FIESP, em São Paulo, SP, Brasil. In <http://www.ban.org/Ban-Hg-Wg> [Available] (2002)
- BOLDRINE, C. V. and Pereira D.N. ; "Metais pesados na Baía de Santos e estuário de Santos São Vicente bioacumulação", *Ambiente*, 1 (3), 118-127 (1987).
- BONETTI, C.V.D.H.C. "*Foraminíferos como bioindicadores do gradiente de estresse ecológico em ambientes costeiros poluídos. Estudo aplicado ao Sistema Estuarino de Santos – São Vicente (SP, Brasil)*", Tese de Doutorado, IO-USP (2000).

- BONETTI Filho, J. "*Sensoriamento Remoto aplicado à análises ambientais Costeiros Impactados – Avaliação Metodológica: Baixada Santista.*" Tese de Doutorado. Departamento de Geografia FFLCH, São Paulo (1996).
- BROWN, R.; Gray D. J. and Tye, D., "Hydride Generation ICP-MS (HG-ICP-MS) for the ultra low level determination of mercury in Biota", *Water Air Soil Pollut.*, 80, 1237-1245 (1995).
- BUCHMANN, J. H. "*O uso da monitoração ambiental como técnica de identificação de atividades de enriquecimento isotópico*", Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (2000).
- CETESB, autor institucional, "*Avaliação da toxicidade das águas, sedimentos dos rios e efluentes industriais da região de Cubatão*", Relatório técnico, Governo do Estado de São Paulo, Brasil (janeiro/1986).
- CETESB, autor institucional, "*Contaminantes na Bacia do Rio Cubatão e seus Reflexos na Biota Aquática*", Arquivo técnico, São Paulo/SP, Brasil (agosto/ 1990).
- CETESB, autor institucional, "*Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo*", Relatórios Ambientais, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Estado do Meio Ambiente (1999).
- CETESB, autor institucional, "*Sistema Estuarino Santos e São Vicente*", PROCOP, Relatório técnico, Governo do Estado de São Paulo, Brasil, (agosto/2001).
- CAMPOS, M. S. de, "*Estudo da correlação mercúrio-selênio em amostras de cabelos de índios Wari*", Tese de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (2001).
- CARVALHO, R. E. "*Cubatão e o Jornalismo Ecológico: Estudo de Três Momentos*", CETESB, São Paulo/SP (1994).
- "CÚPULA MUNDIAL TERMINA EM DECEPÇÃO", *Jornal Folha de São Paulo*, suplemento Ciência, 05/09/2002, In <http://www.uol.com.br/folha/ciencia/> [Available](2002).
- DAHER, V.; Malm, O. and Lacerda, L.D., "No rastro do Mercúrio", *Ciência Hoje*, 26 (152), 46-48 (08/1999). In (<http://www.uol.com.br/cienciahoje>). [Available] (2002).

- EURACHEM/CITAC Guide, "Quantifying uncertainty in analytical measurement", Editores: Ellison, S. L. R.; Rosslein, M. and Williams, A., 2<sup>nd</sup>. Ed. (2000).
- FAIRLESS, C. and Bard, A. J. "Hanging mercury drop electrodeposition technique for carbon filament flameless atomic absorption analysis. Application to the determination of copper in sea water", *Anal. Chem.*, 45 (13), 2289 (1973).
- FLEMMING, B. W. "A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams", *Continental Shelf Research*, 20(10-11), 1125-1137 (2000).
- FOSTIER, A. H.; Ferreira, J.R. and de Andrade, M.O., "Digestion for mercury determination in fish-tissues and bottom sediments by automated cold vapour atomic absorption spectrometry", *Química Nova*, 18(5), 425-430 (Sep-Oct 1995).
- FOTOS do Impacto Ambiental na Saúde Humana na Baía de Minamata. In [http://www.supriedad.com.br/assinantes/geraldoquimaraes/slides/galeria\\_fotos\\_1.htm](http://www.supriedad.com.br/assinantes/geraldoquimaraes/slides/galeria_fotos_1.htm) [Available] (2002).
- GILMUTDINOV, A. Kh.; Abdullina, T. M.; Gorbachev, S. F. and Makarov, V. L. "Concentration curves in atomic absorption spectrometry", *Spectro. Acta*, 47B (9), 1075-1095 (1992).
- HARLAND, B. J.; Taylor, D. and Wither, A., "The distribution of mercury and other trace metals in the sediments of the Mersey Estuary over 25 years 1974 – 1998", *The Science of the Total Environment*, 253, 45-62 (2000).
- IFCS - III Intergovernmental Forum on Chemical Safety. In <http://www.who.int/ifcs/forum3/final.html>, [Available] (2002).
- KUCINSKI, B., "Cubatão: uma Tragédia Ecológica", *Ciência Hoje*, 1(1), 11-24 (Julho/Agosto/1982).
- KUDO, A.; Fujikawa, Y., Miyahara, S.; Zheng, J.; Taakigami, H.; Sugahara, M.; Muramatsu, T., "Lessons from Minamata mercury pollution, Japan – after a continuous 22 years of observation", *Wat. Sci. Tech.*, 38, 187-193 (1998).
- LACERDA, L.D., "Minamata Livre de Mercúrio", *Ciência Hoje*, 23(133), 25-31(novembro/1987).

- LIANG, L.; Horvat, M.; Cernichiari, E.; Gelein, B. and Balogh, S., "Simple solvent extraction technique for elimination of matrix interferences in the determination of methylmercury in environmental and biological samples by ethylation gas chromatography cold vapor atomic fluorescence spectrometry", *Talanta*, 43(11), 1883-1888 (1996).
- MADRID, Y.; Gutiérrez, J. M. and Cámara, C., "Reduction of interferences by hydride-forming and transition metals in continuous-flow mercury cold vapour generation using micellar media ", *Spectrochimica Acta*, Vol 49B (2), 163-170 (1994).
- MARTINEZ-GARCÍA, M.L.; Carlosena A.; Lopez-Mahía, P.; Muniategui, S. and Prada, D., "Determination of mercury in estuarine sediments by flow injection-cold vapour atomic absorption spectrometry after microwave extraction", *Analisis*, 27, 61-65 (1999).
- MICROSOFT, "SPSS Base 10.0 Application Guid", manual de software (1999).
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Governo Federal do Brasil, folheto "Foro Intergovernamental de Segurança Química - FISQ - Prioridades de ação após 2000", Brasília, DF, Brasil. In [www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br) [Available] (2002).
- NGUYEN, T. H.; Boman, J.; Leermakers, M. and Baeyens W., "Mercury analysis in environmental samples by EDXRF and CV-AAS", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360(2), 199-204 (1998).
- MIRABO, F.M.B. de, Thomas, A. C., Rubi, E., Forteza, R. and Cerdá, V., "Sequential injection analysis system for determination of mercury by cold-vapor atomic absorption spectroscopy", *Anal Chim Acta*; 355(2-3), 203-210 (1997).
- NORMA ABNT NBR-7181, "Solo – Análise granulométrica" (dez./1984).
- OLIVEIRA, P. V.; Nóbrega, J. A. and Krugo, F. J. "Espectrometria de Absorção Atômica: Conceitos e aplicações". Apostila do curso ministrado pela ABQ – São Paulo, IQUSP, Brasil (18 e 19/03/1999).
- OUSHI, K.; Yasuda, K.; Morishige, H. "Role of metal matrix modifier in ashing and beginning of the atomization process in graphite furnace-atomic absorption spectrometry", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 348, 195-200 (1994).

- PEREIRA, M.E.; Duarte, A. C.; Millward, G. E.; Abreu, S. N.; and Vale, C., " An estimation of industrial mercury stored in sediments of a confined area of the Lagoon of Aveiro (Portugal)", *Wat. Sci. Tech.*, 37(6-7), 125-130 (1998).
- SCARMINIO, I. S., Desenvolvimento de sistemas quimiométrico para computadores e algumas aplicações .Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas (1989).
- SCHINTU, M. and Degetto, S., "Sedimentary records of heavy metals in the industrial harbour of Portvesme, Sadinia (Italy)", *The Science of Total environment*, 241, 129-141(1999).
- SNEDDON, J.; Farah, B.D. and Farah, K.S. "Multielement atomic absorption spectrometry: a historical perspective", *Microchim. J.*, 48, 319 (1993).
- SOARES, H.M.V.M.; Boaventura, R.A.R.; Machado, A.A.S.C. and Esteves da Silva, J.C.G., "Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data", *Environmental Pollution*, 105, 311-323 (1999).
- TOMMASI, L.R. "*Considerações Ecológicas sobre o sistema estuarino de Santos –SP*", Tese de Livre-Docência, USP, Inst. Oceanográfico, V.1, 21-41 (1979).
- VASCONCELLOS, M. B. A., Saiki, M., Paletti, G., Pinheiros, R. M. M., Baruzzi, R. G., Spindel, R., "Determination of mercury in heade hair of Brazilian populational groups by neutron activation analysis", *Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry*, 199, 369-376 (1994).
- VEDRINA-DRAGOJEVIĆ, I., Dragojević, D., Čadež, S. "Spectrofluorimetric method for the determination of the total mercury content in sediment and soil", *Analytica Chimica Acta*, 355(2-3), 151-156 (1997).
- "VIDA NO MANGUE - Despoluição de Cubatão salva aves ameaçadas", Revista Veja, Ed. Abril, ed. 1620, ano 32, nº 42, p. 111 (20/outubro/1999).
- WEBER, J. H, Evans R, Jones SH, Hines ME. Conversion of Mercury (II) into mercury (0), monomethylmercury cation and dimethylmercury in Saltmarsh sediment Slurries. *Chemosphere* 1998; 36: 1669-1687.

## Anexo 1

### ***Políticas Ambientais:***

#### **Desenvolvimento Sustentável:**

Em 1992, no Rio de Janeiro, foi criada a *Agenda 21*, com a *Declaração do Rio de Janeiro* sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, com os princípios necessários de um desenvolvimento sustentável, cujo *Capítulo 19*, lança os desafios a serem assumidos na área de segurança química.

Em decorrência da Reunião do Rio de Janeiro sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, em 1994 foi criado o Foro Intergovernamental de Segurança Química (FISQ ou IFCS: Intergovernments Forum on Chemical Safety), um mecanismo não institucional, onde representantes de governos e de organizações não governamentais e intergovernamentais examinam e oferecem análises e aconselham para gestão ecologicamente segura e redução dos riscos decorrentes das substâncias químicas. A Terceira Sessão Plenária do Foro foi realizada de 15 a 20 de outubro de 2000 em Salvador e gerou a *Declaração da Bahia* (III INTERGOVERNMENTAL FORUM ON CHEMICAL SAFETY) e estabeleceu metas e prioridades de ações para os governos, às empresas, às organizações não governamentais de interesse público, aos sindicatos de trabalhadores, as entidades científicas, aos organismos internacionais, e ao público em geral, quanto à segurança de manuseios de substâncias químicas. As recomendações abordam as seguintes áreas programáticas (MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE, 2000):

- \* A: Ampliação e aceleração da avaliação internacional dos riscos químicos;
- \* B: Harmonização dos sistemas de classificação e rotulagem de substâncias químicas;
- \* C: Intercâmbio de informações sobre substâncias químicas tóxicas e riscos químicos;
- \* D: Estabelecimento de programas para redução de riscos;
- \* E: Fortalecimento da capacidade institucional e competência nacionais para a gestão das substâncias químicas;
- \* F: Prevenção de tráfico ilegal de produtos tóxicos e perigosos.

O Foro IV será realizado em 2003 e o Foro V está previsto para 2005/6.

A Secretaria de Qualidade Ambiental nos Assentamentos Humanos do Ministério do Meio Ambiente do Brasil, criou uma Comissão Coordenadora do Plano de Ação para a Segurança Química (COPASQ), através da Portaria nº319 de 27 de dezembro de 2000,

que foi instalada oficialmente em 9 de abril de 2001. Essa COPASQ tem o objetivo de fomentar discussões relacionadas à segurança química, com vistas à implementação do Plano Nacional de Segurança Química, tendo como referencial os documentos aprovados na 3ª Sessão do FISQ, nas linhas de ações prioritárias a partir de 2000 e da Declaração da Bahia .

No período de 26 de agosto a 4 de setembro de 2002 realizou-se em Joanesburgo, África do Sul, a “Cúpula Mundial de Desenvolvimento Sustentável”, a Rio + 10, que terminou em decepção e retrocedeu à Rio 92, pois na elaboração do plano de ação a proposta foi a de não assumir compromissos definidos a longo prazo (CUPULA[MUNDIAL TERMINA EM DECEPÇÃO, 2000]).

#### **Relativas ao mercúrio:**

Os problemas associados à contaminação por metais pesados têm recebido destaque especial por parte de vários países, independentemente do seu grau de desenvolvimento. O controle do mercúrio é uma preocupação atual devido à sua toxicidade e persistência na atmosfera, estando incluído no rol das Substâncias Tóxicas Persistentes (STP).

A utilização de fungicidas mercuriais na agricultura foi proibida no Brasil pela Portaria nº 2 de 06 de janeiro de 1975, que foi substituída pela Portaria nº 6 de 29 de abril de 1980, que proíbe novos registros de fungicidas organomercuriais e disciplina o comércio e uso dos estoques existentes.

Indústrias como a eletrocloro - Solvay, fizeram um programa para controle do risco do mercúrio com medidas técnicas, organizacionais, monitoramento ambiental e monitoramento biológico dos empregados, que propiciou ótimos resultados, diminuindo a utilização de Hg no processo, a sua emissão ambiental e a contaminação dos trabalhadores.

A Lei brasileira nº 9.976, de 3 de julho de 2000, dispõe sobre a produção de cloro pelo processo de eletrólise (ABICLOR, 2002):

no âmbito geral:

- \* Novas tecnologias de produção dependem de autorizações e avaliações de riscos;
- \* Mantém as unidades atualmente existentes no País, observadas práticas e controles gerenciais do mercúrio e do amianto;

- \* Estabelece que as Indústrias de cloro mantenham nos estabelecimentos, para fins de fiscalização, as informações sobre o automonitoramento;
- \* Estabelece que indicadores gerais de qualidade do controle do mercúrio e amianto, estejam disponíveis aos empregados próprios e de contratados e ao sindicato da categoria profissional predominante no estabelecimento.

No âmbito das fábricas atualmente existentes, que utilizam mercúrio e diafragma de amianto:

- Estabelece que modificações substanciais sejam precedidas de registro mediante comunicação formal aos órgãos públicos competentes, a saber:
- aumento capacidade nominal de produção; modificação área utilizada; alteração no tipo da célula; aumento do número de células; outras que possam resultar em impactos ambientais.

Os esforços e estudos de cerca de 500 pesquisadores de 40 países foram apresentados na 5ª Conferência Internacional do Mercúrio como Poluente Global, no final de maio/1999, no Rio de Janeiro. No encerramento, um grupo formado por representantes de seis países – Estados Unidos, Brasil, Canadá, Suécia, Alemanha e Noruega – divulgou uma lista, endossada por todos os participantes do encontro, com algumas recomendações sobre políticas ambientais para mercúrio. Entre os pontos abordados destacam-se os seguintes (DAHER ET AL., 1999):

- \* Os danos causados pelo Hg já são suficientemente conhecidos, o que justifica a redução e, eventualmente, a eliminação do uso deste metal em processos tecnológicos, independentemente da existência de dados de monitoramento ambiental. O documento ressalta que esse processo não deve ser limitado por fronteiras políticas. No entanto, o *status* sócio - econômico e as características culturais de cada país devem ser levadas em consideração, quando definidas as prioridades para redução do uso do mercúrio.
- \* Para os pesquisadores, todos os continentes devem, em colaboração, desenvolver inventários de emissão de mercúrio. E, além disso, acordos entre países desenvolvidos e em desenvolvimento devem ser firmados para promover opções de financiamento para iniciativas que promovam o gerenciamento dos usos e das emissões de mercúrio.

A rede *BAN MERCURY WORKING GROUP* é uma coalizão de aproximadamente trinta entidades espalhadas nos cinco continentes, que está construindo um documento criterioso pelo banimento total do mercúrio que será oferecido para 22ª Sessão do Conselho Administrativo do UNEP em 2003 - Avaliação Global do Mercúrio. O Grupo tem os seguintes objetivos básicos em comum já rascunhados (BAN MERCURY WORKING GROUPE, 2002):

- \* Eliminar gradativamente o uso de mercúrio nos hemisférios Norte e Sul e cessar toda nova mineração;
- \* Todas as fontes de emissão de mercúrio devem ser minimizadas continuamente, e eliminadas totalmente quando possível;
- \* As transações do produto e o comércio global de mercúrio devem ser reduzidos até serem eliminado;
- \* Facilidades para criação de instalações para assegurar o armazenamento ambientalmente saudável das quantidades existentes de mercúrio; e
- \* No ínterim, o hemisfério Sul não deve transferir tecnologias baseadas em mercúrio, produtos e resíduos...

## Anexo 2

Limites *TEL* (Threshold Effect Level) e *PEL* (Probable Effect Level), para alguns elementos (CETESB, 2001):

(Definições na página 16, segundo ENVIRONMENT CANADA)

Elemento	Sedimentos de Água doce		Sedimentos de Água salobra e salina*	
	<i>TEL</i> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	<i>PEL</i> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	<i>TEL</i> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	<i>PEL</i> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
<b>As</b>	5,9	17	7,24	41,6
<b>Cd</b>	0,6	3,5	0,7	4,21
<b>Pb</b>	35	91,3	30,2	112
<b>Cu</b>	35,7	197	18,7	108
<b>Cr</b>	37,3	90	52,3	160
<b>Hg</b>	0,17	0,486	0,13	0,696
<b>Ni</b>	18	35,9	15,9	42,8
<b>Zn</b>	123	315	124	271

\* = A classificação da água quanto à salinidade é a seguinte:

- Água doce: quando a salinidade é  $\leq 0,50\%$ ;
- Água salobra: quando a salinidade está entre 0,50 e 30%;
- Água salina: quando a salinidade é  $\geq 30,0\%$ ;

## Anexo 3

Classificação granulométrica, porcentagem de carbonato de cálcio, carbono orgânico total (COT) e nitrogênio da primeira série de sedimentos *aquáticos* (1996/1997) (BONETTI, 2000).

Nº do Ponto	Areia Média (AM) (%)	Areia Fina (AF) (%)	Areia muito Fina (AMF) (%)	Silte (%)	Argila (%)	<u>Soma</u> Silte + Argila (Lama) (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)	COT (%)	N (%)
1	0	6,80	16,70	66,10	10,50	76,60	4,85	0,90	0,08
2	0	2,60	16,30	75,00	6,10	81,10	2,98	1,38	0,15
3	2,20	44,70	18,10	30,70	4,30	35,00	0,57	0,33	0,02
4	0,40	27,00	55,30	17,30	0	17,30	1,21	0,32	0,04
5	0	0	0,30	84,10	15,60	99,70	1,44	3,14	0,32
6	0	0	0,10	81,90	18,00	99,90	3,03	2,85	0,22
7	0	4,00	11,60	73,30	11,10	84,40	3,12	4,89	0,18
8	0,01	17,20	30,00	45,20	7,50	52,70	1,01	0,69	0,04
9	0	1,5	15,40	72,20	10,90	83,10	2,15	3,55	0,15
10	0	1,30	17,10	74,80	6,80	81,60	2,30	3,36	0,19
11	0	0,40	3,90	81,70	14,00	95,70	0,90	3,52	0,25
12	2,50	41,40	14,50	34,80	8,80	41,60	1,91	0,89	0,04
13	0	0	01,30	85,50	13,20	98,70	1,36	4,65	0,31
14	0	0	1,50	83,50	15,00	98,50	5,72	4,72	0,34
15	0	0,60	2,10	81,20	16,10	97,30	6,76	4,43	0,25
16	4,40	66,10	21,90	7,60	0	7,60	2,03	0,31	0,01

## Anexo 4

Classificação granulométrica, porcentagem de carbonato de cálcio, carbono orgânico total (COT) e nitrogênio da primeira séria (1996/1997) de sedimentos do *manguezal* (BONETTI, 2000).

Nº do Ponto	Areia Média (AM) (%)	Areia Fina (AF) (%)	Areia muito Fina (AMF) (%)	Silte (%)	Argila (%)	Soma Silte + Argila (Lama) (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)	COT (%)	N (%)
17	0,50	16,00	36,20	43,30	4,00	47,30	0,98	2,36	0,10
18	0,00	0,00	7,00	83,10	9,90	93,00	2,43	6,97	0,35
19	0,00	0,10	14,80	77,90	7,20	85,10	2,33	7,59	0,26
20	0,00	0,00	14,60	77,40	8,00	85,40	1,43	3,66	0,12
21	0,00	0,00	14,40	79,40	6,20	85,60	1,85	2,84	0,14
22	1,90	19,00	29,30	46,90	2,90	49,80	1,05	2,72	0,13
23	0,00	1,00	9,30	80,60	9,10	89,70	1,75	7,73	0,41
24	0,20	7,00	25,40	61,90	5,50	67,40	2,11	11,58	0,50
25	0,20	5,30	20,50	66,60	7,40	74,00	1,96	6,11	0,24
26	0,00	0,90	7,10	81,40	10,60	92,00	2,00	9,28	0,53
27	0,10	9,10	29,20	55,60	6,00	61,60	1,25	4,78	0,26
28	2,10	14,10	32,30	46,80	4,70	51,50	2,00	9,22	0,38
29	0,00	1,70	13,80	76,70	7,80	84,50	2,04	9,06	0,56
30	0,10	3,00	13,70	74,50	8,80	83,30	2,97	12,82	0,64
31	0,00	0,00	4,00	84,40	11,60	96,00	3,57	9,97	0,62

## Anexo 5

Classificação granulométrica, porcentagem de carbonato de cálcio, carbono orgânico total, enxofre e nitrogênio da segunda série de sedimentos aquáticos (1998/2000) (ABESSA, 2002).

Nº do Ponto	Areia (%)	Lama (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)	COT (%)	S (%)	N (%)
1	14,82	85,18	11,2	1,39	0,55	0,12
2	6,4	93,6	21,2	2,53	0,43	0,27
3	0,80	99,2	21,2	2,37	0,64	0,22
4	29,7	80,73	23,9	1,03	0,34	0,09
5	2,12	97,88	20,3	2,14	0,62	0,16
6	8,82	91,18	11,9	0,79	0,13	0,07
7	11,46	88,54	11,2	1,39	0,55	0,12
8	56,41	43,59	14,17	2,76	0,41	0,27
9	60,6	39,4	11,5	2,62	0,41	0,11
10	93,33	6,77	12,1	2,03	0,12	0,09
11	91,16	8,84	11,2	2,51	0,49	0,08
12	98,33	1,77	6,38	0,31	0,01	< 0,01
13	98,34	1,76	11,33	1,22	0,02	0,01
14	97,03	2,97	5,2	0,12	0,01	< 0,01
15	95,73	4,27	6,29	0,14	0,01	< 0,01
16	72,74	27,26	11,33	0,7	0,13	0,06
17	92,17	7,83	7,43	0,23	0,03	< 0,01
18	28,84	71,16	21,66	1,39	1,43	0,12
19	33,26	66,74	17,3	1,55	0,67	0,14
20	97,43	2,57	5,29	0,14	0,01	< 0,01
21	41,97	58,03	21,27	1,17	0,55	0,09
22	88,03	11,97	8,35	0,29	0,04	0,02
23	45,53	54,47	7,7	0,21	0,03	0,05
24	9,82	90,18	11,3	0,87	0,09	0,06
25	98,74	1,21	4,73	0,77	0,05	0,07
26	97,1	2,9	3,01	0,09	0,01	< 0,01
27	97,67	2,33	6,22	0,73	0,41	0,03
28	98,33	1,77	13,17	0,86	0,43	0,05

### Anexo 6

Classificação granulométrica, porcentagem de carbonato de cálcio, carbono orgânico total, enxofre e nitrogênio total dos seis pontos da segunda série de sedimentos aquáticos colhidos em outros anos e estações climáticas no período de 1999 – 2000, (ABESSA, 2002).

Ponto	Areia %	Lama %	CaCO <sub>3</sub> (%)	COT (%)	S(%)	N (%)
1 (V99)	33,26	66,74	5,70	2,91	1,98	0,19
2 (V99)	92,03	7,97	5,55	1,03	0,03	0,02
3 (V99)	63,49	36,51	17,65	0,98	0,78	0,08
4 (V99)	94,13	6,87	6,71	0,05	0,01	< 0,01
5 (V99)	29,75	60,25	13,32	1,98	0,69	0,10
27 (V99)	92,31	6,79	8,84	0,72	0,21	< 0,01
1 (In99)	32,40	67,60	2,13	1,62	0,51	0,07
2 (In99)	91,11	8,89	10,96	1,23	0,02	0,00
3 (In99)	53,21	46,79	11,67	0,61	0,03	0,18
4 (In99)	94,49	5,51	5,81	0,21	0,01	0,01
5 (In99)	39,71	70,23	16,92	1,98	0,59	0,21
27 (In99)	97,89	2,11	5,43	1,72	0,41	< 0,01
1 (Ve00)	72,23	27,67	8,12	1,01	1,12	0,09
2 (Ve00)	91,12	8,88	10,23	1,73	0,07	0,01
3 (Ve00)	64,31	55,69	16,31	0,91	0,79	0,06
4 (Ve00)	96,09	3,91	7,88	0,96	0,04	0,00
5 (Ve00)	32,41	67,39	12,32	1,53	0,45	0,09
27 (Ve00)	95,31	3,69	8,90	1,87	0,22	0,04