

Capítulo 8

Contaminação por Metais Traço em Sedimentos de Manguezais: Caso de Estudo Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil.

Submetido ao periódico Estuarine, Coastal and Shelf Science em junho de 2006.

8.1. Introdução

Estuários de todo o mundo estão sujeitos a transformações decorrentes da poluição e de diversas atividades antrópicas. A Baía de Guanabara, que serve de estuário a vários rios, apresenta em sua bacia hidrográfica de cerca de 4080 km² (JICA, 1994) alta densidade demográfica (7.8 milhões de habitantes - IBGE, 1991). Ali se encontra o segundo maior pólo industrial do Brasil, o segundo maior porto, duas refinarias, terminais de óleo, marinas, estaleiros e intensa atividade de transporte marítimo e terrestre.

A baía, em função do alto nível de degradação ambiental, teve sua área coberta por manguezais reduzida de cerca de 257,9 km², para 80 km² (Amador, 1997), atualmente concentrada na região noroeste. Este ecossistema apresenta função essencial na reprodução e preservação de espécies de importância ecológica e econômica (Soares, 1997). No entanto, derramamentos de óleo e liberação contínua de efluentes contaminados e esgotos domésticos *in natura* têm comprometido a saúde destes ambientes.

A contaminação de ambientes marinhos por metais traço desperta especial interesse, uma vez que estes não podem ser destruídos e tendem a se acumular nos sedimentos impondo toxicidade aguda ou crônica aos organismos bênticos ou, através do consumo destes, aos seres humanos (Harbison, 1986; Lacerda, 1998).

Há relatos de elevadas concentrações de metais nos sedimentos superficiais da Baía de Guanabara (Rebello *et al.* 1986; Perin *et al.*, 1997; Kehring *et al.*, 2003; Machado *et al.*, 2004). Porém, a maioria destes trabalhos reporta a concentração total de metais, o que dificulta estimar a biodisponibilidade e o potencial de toxicidade. Os únicos estudos que contém níveis de alguns metais totais e extraídos com HCl 0.1 M nos manguezais são os de Machado *et al.* (2002a; 2002b). Estes estudos foram desenvolvidos nos manguezais de Gramacho, Peteca, Guapimirim, Iguaçu e São Gonçalo (sedimentos superficiais). Exceto em Gramacho, um sítio de

disposição de lixo urbano, as concentrações relatadas estão na faixa de 27 a 610 mg kg⁻¹ para Zn, 26 a 130 mg kg⁻¹ para Pb, 18 a 80 mg kg⁻¹ para Cu, 6 a 12 mg kg⁻¹ para Ni e 72 a 273 mg kg⁻¹ para Mn. Em Gramacho, as concentrações obtidas no perfil sedimentar demonstram crescimento acentuado do passado para o presente.

A fração dos metais nos sedimentos considerada biodisponível é aquela que se encontra na fase dissolvida, ou seja na água intersticial. Assim, sedimentos ricos em sólidos que retêm os metais de interesse sob formas pouco solúveis, não devem produzir respostas toxicológicas ou reações brandas (Di Toro *et al.*, 1992). A distribuição dos metais entre sedimento e água intersticial é controlada, basicamente, pela presença de partículas finas, pela quantidade e qualidade da matéria orgânica e pela produção de sulfetos. A degradação microbiana aliada à grande quantidade de matéria orgânica no sedimento geralmente remove todo o oxigênio molecular abaixo da camada superficial, criando condições ideais para a redução do sulfato a sulfeto (Harbison, 1986).

Assim, o potencial redox é um importante fator controlador da retenção de muitos metais traço nos sedimentos e, juntamente com o pH da água intersticial (Clark *et al.*, 1998), pode alterar a concentração de metais dissolvidos e aumentar a sua disponibilidade aos organismos marinhos.

Para avaliação da biodisponibilidade, no caso de metais que formam sulfetos pouco solúveis, têm-se utilizado a razão entre concentrações de metais extraídos do sedimento a frio com HCl 0.1 M (Simultaneous Extracted Metals - SEM) e aquela de sulfetos obtidas no mesmo extrato (Acid Volatile Sulfides - AVS) (Di Toro *et al.*, 1992).

Certos metais (níquel, zinco, cádmio, cobre, entre outros) acumulam-se na fase de sulfetos devido ao íon sulfeto competir com os outros ligantes, tanto na fase particulada como dissolvida, para formar sulfetos insolúveis (Jacobs *et al.*, 1985). Como os produtos de solubilidade destes são tão baixos, a atividade do metal fica inferior àquela que causa toxicidade aos organismos expostos. Segundo Di Toro *et al.* (1992), a razão molar SEM/AVS pode auxiliar na avaliação da biodisponibilidade destes metais no sedimento. Para valores desta razão inferiores a 1, o sedimento não apresenta toxicidade aguda. Estudos mostram que a mortalidade de espécies aumenta com a razão molar na faixa entre 1.5 e 2.5 (Casas e Creselius, 1994).

Os objetivos do presente trabalho foram: avaliar a presença de metais potencialmente tóxicos em sedimentos de alguns manguezais da Baía de Guanabara; verificar o possível registro das concentrações dos metais no sedimento; e estimar o potencial de toxicidade através do uso da razão SEM/AVS.

8.2. Área de Estudo

A descrição da área de estudo está apresentada no Capítulo 3.

8.3. Metodologia

8.3.1. Metodologia de Amostragem

A metodologia de amostragem foi descrita no Capítulo 5. A amostragem foi realizada em setembro de 2003.

As amostras para a determinação de metais foram subamostradas da parte interna do testemunho, para evitar contaminação por contato com o tubo metálico. Estas amostras foram armazenadas em frascos apropriados previamente descontaminados e, em seguida, congeladas em freezer até a análise.

Todas as amostras foram inspecionadas em relação à presença de macro detritos e, quando existentes, foram removidos.

8.3.2. Metodologia de Análise

Imediatamente após a separação de cada camada do testemunho central foram medidos pH e Eh usando eletrodo combinado (medidor de pH DIGIMED) e eletrodo de platina (Medidor de Eh ORION 250A), respectivamente. Deste testemunho foi retirada uma sub-amostra para análise granulométrica.

Para determinação de AVS (Acid Volatile Sulfide) utilizou-se o método EPA (PB93-155901). Cerca de 7 g de sedimento úmido foram colocados em um equipamento de vidro próprio, montado conforme descrito no método. Os sulfetos foram convertidos a H₂S por acidificação com 30 mL de HCl 6 M à temperatura ambiente. O H₂S produzido foi purgado com nitrogênio e retido em frasco contendo uma solução aquosa de hidróxido de sódio. Para a quantificação do H₂S liberado pela acidificação utiliza-se método colorimétrico, cujos valores são calculadas a partir de curvas de calibração feitas com soluções de concentrações conhecidas, utilizando sulfeto de sódio como padrão. Este método foi proposto por Allen *et al.* (1991) e apresentou limite de detecção de sulfeto igual a 0,02 µg g⁻¹ (peso seco).

O extrato ácido de cada amostra foi filtrado em filtro Millipore de acetato de celulose de 45 µm de poro previamente descontaminado com HNO₃ 10 %. Nesta solução foram determinados os metais associados ao AVS (Ni, Cu, Cd, Zn e Pb).

O Zn e o Al foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com atomizador de chama e os demais metais (Ni, Cu, Cd e Pb) foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafite (Tabela 8.1).

Tabela 8.1 – Parâmetros instrumentais para os metais analisados.

<i>Elementos</i>	<i>pirólise</i>	<i>atomização</i>	<i>Comprimento de onda (nm)</i>	<i>Fenda</i>
Pb	800	1800	283,3	0,7 nm
Cd	900	1600	228,8	0,7 nm
Ni	1100	2500	232,0	0,2 nm
Cu	1000	2300	324,8	0,7 nm
Fe	-	-	248,3	100 µm
Mn	-	-	279,5	50 µm
Al	-	-	309,3	100 µm
Zn	-	-	213,9	100 µm

Para a determinação da fração denominada “total” dos metais, as amostras de sedimento foram secas em estufa, a baixa temperatura (60 °C), e em seguida trituradas. A cerca de 1 g de sedimento foi adicionado 10 mL de ácido nítrico suprapur para digestão da amostra por 24 horas a temperatura ambiente. Após este período, as amostras foram aquecidas a 80 °C por 2 horas. O extrato, assim obtido, foi avolumado a 30 mL com água deionizada em um sistema MILLI-Q. Fe, Mn, Zn e Al foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama, enquanto para Cd, Pb, Ni, Cu usou-se espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. O limite de detecção para os metais analisados foi calculado como o valor de 3 vezes o desvio padrão dos brancos de reagentes. Os valores encontrados para ambas as extrações estão listados na Tabela 8.2.

Tabela 8.2 - Limite de detecção para os metais analisados, expressos em mg Kg⁻¹.

Metal	HCl	HNO₃
Cd	0,005	0,017
Ni	0,054	0,018
Pb	0,036	0,210
Cu	0,022	0,054
Zn	0,3	1,2
Fe (%)	-	0,1
Mn	-	0,3
Al	0,045	0,031

A granulometria foi determinada pelo método de peneiramento úmido, separando a fração grosseira da fina, com a utilização de uma peneira de 63 μm de diâmetro.

8.4. Resultados e Discussão

Nos perfis os valores de pH e Eh apresentaram uma tendência de diminuição com a profundidade. De modo geral, os sedimentos apresentaram Eh elevado, característico de ambientes oxidados ou ligeiramente anóxicos, com exceção das camadas mais profundas da estação 2 no Suruí. Nos manguezais, a ação de caranguejos, que acarreta a mistura de camadas sedimentares, pode ser considerável, uma vez que estes animais migram para até cerca de 40 cm abaixo da superfície. A bioturbação, a lavagem dos sedimentos nos períodos de maré enchente e a liberação de oxigênio molecular pelas raízes (Clark *et al.*, 1998) são processos que podem explicar o caráter, em geral, pouco anóxico ou mesmo óxico dos sedimentos estudados. Isto, por sua vez, como será visto adiante determinará a baixa concentração de AVS.

Os valores de pH obtidos no manguezal de Piedade variaram de 7,49 a 8,20 e o Eh entre - 44,7 e 248,9 mV. Este foi o único manguezal que não apresentou uma tendência definida de variação pH e Eh com a profundidade. Em Nova Orleans, o pH situou-se entre 6,66 e 7,70 e o Eh entre - 80 e 435 mV. Entre os manguezais estudados, o Suruí apresentou os sedimentos mais ácidos (5,42 a 7,36) e uma ampla faixa de Eh (- 135,8 e 552,7 mV). Segundo Lacerda *et al.* (1993), manguezais recobertos por *Avicennia* tendem a ter um pH mais elevado, como é o caso de Piedade e Nova Orleans.

Na Tabela 8.3 aparecem as médias e desvios padrões calculados para os dados de Corg e de granulometria (< 63 μm) em cada estação. No manguezal de Suruí, onde há predomínio de areia, as concentrações de Corg são menores que nos demais, mais lamosos. A Figura 8.1 mostra a clara relação entre estas variáveis, que é caracterizada por um coeficiente de correlação linear (r) de 0.779 ($p < 0.05$), assinalando a faixa de concentração para cada testemunho. Os perfis de Corg são bastante homogêneos, como mostram os pequenos desvios padrões associados às médias (Tabela 8.3). As concentrações são elevadas em todo o perfil, havendo maior diferença entre estações do que entre camadas de um único testemunho.

Tabela 8.3 - Concentração média dos metais, Corg e finos < 63 µm num testemunho de 88 cm e desvio padrão em %.

	P		NO1		NO2		S1		S2	
	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
Zn	7.0 ± 38	37.0 ± 21	3.0 ± 28	43.2 ± 21	7.9 ± 28	31.0 ± 16	9.7 ± 88	35.2 ± 23	8.9 ± 39	39.5 ± 36
Ni	1.6 ± 66	4.0 ± 6	0.3 ± 114	6.0 ± 25	0.13 ± 32	4.7 ± 11	0.3 ± 68	5.6 ± 14	1.4 ± 49	5.8 ± 25
Cu	0.07 ± 119	3.8 ± 20	0.10 ± 206	4.7 ± 28	0.19 ± 149	3.4 ± 24	0.20 ± 245	3.5 ± 22	1.4 ± 49	5.8 ± 25
Cd	0.05 ± 100	0.09 ± 73	0.06 ± 52	0.09 ± 27	0.02 ± 39	0.07 ± 12	0.03 ± 37	0.08 ± 45	0.03 ± 34	0.07 ± 51
Pb	4.3 ± 60	13.6 ± 17	2.5 ± 33	9.1 ± 17	3.7 ± 62	9.8 ± 17	2.8 ± 63	12.8 ± 30	3.9 ± 63	12.8 ± 19
Al	861 ± 29	5647 ± 8	933 ± 23	6421 ± 21	716 ± 18	5538 ± 6	951 ± 26	9021 ± 12	1240 ± 38	10131 ± 24
Fe (%)	-	1.9 ± 14	-	1.9 ± 25	-	1.6 ± 20	-	2.0 ± 16	-	2.1 ± 21
Mn	-	168.6 ± 36	-	360.8 ± 27	-	183.0 ± 36	-	169.4 ± 16	-	146.8 ± 33
Corg (%)	6.41 ± 1.49		6.73 ± 1.38		9.26 ± 0.77		4.32 ± 0.96		3.84 ± 1.14	
< 63 µm (%)	92.20 ± 9.47		81.83 ± 1.48		95.04 ± 1.24		42.16 ± 17.63		38.64 ± 7.99	

P - Piedade

NO1 – Nova Orleans, estação 1

NO2 – Nova Orleans, estação 2

S1 – Surui, estação 1

S2 – Surui, estação 2

As concentrações do AVS (Figura 8.1) variaram de 0,19 a 11,49 $\mu\text{mol g}^{-1}$ nas amostras de superfície e entre 0,07 e 0,59 $\mu\text{mol g}^{-1}$ nas de fundo. Os perfis de Nova Orleans e Suruí em profundidade mostram que há na estação 1 (mais próxima à baía) uma tendência geral de decréscimo em direção ao fundo, contudo foram determinados máximos e mínimos de concentração ao longo dos perfis, que aparecem em maior evidência na estação 2, em ambos os manguezais. Tais oscilações, também presentes na estação 1 em Piedade, não encontram paralelo no perfil de Eh. Embora o perfil de pH também apresente oscilações, estas não estão estatisticamente correlacionadas àquelas de AVS.

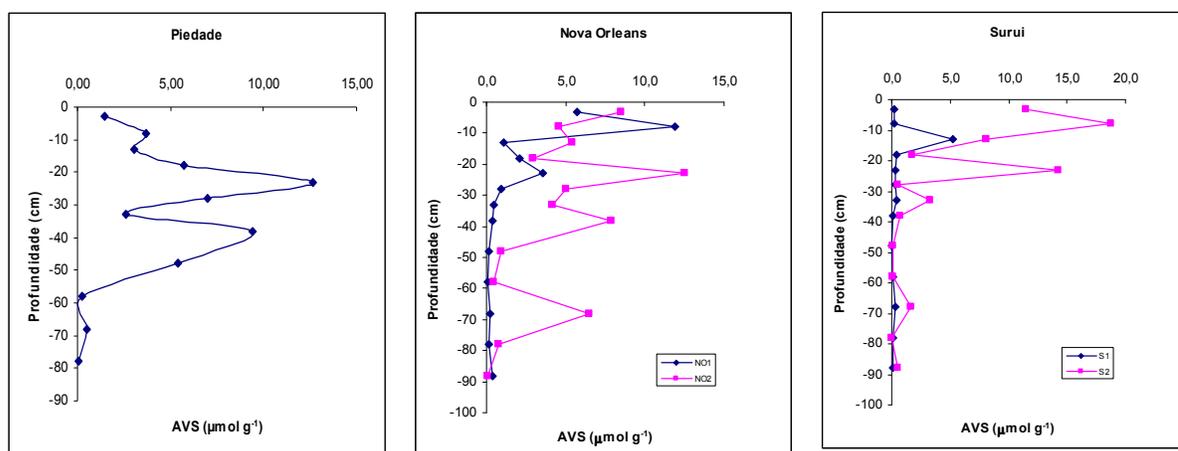


Figura 8.1 - Perfil vertical de ASV ($\mu\text{mol g}^{-1}$) nos manguezais de Piedade, Nova Orleans (estações 1 e 2) e Suruí (estações 1 e 2).

As concentrações de AVS na estação 1 do Suruí são pelo menos uma ordem de grandeza menor do que em Nova Orleans ou em Piedade. Na estação 2 as concentrações, já na superfície, são elevadas e semelhantes às de Nova Orleans, onde a maior concentração surge a aproximadamente 23 cm de profundidade, alcançando 12.56 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Há nítido decréscimo dos valores de AVS nas estações 1, em comparação com a 2, tanto em Suruí quanto em Nova Orleans, refletindo a oxigenação do sedimento mais eficiente na floresta de franja pela ação da maré.

As concentrações de AVS são bastante pequenas, tendo-se em vista os altos teores de Corg nos sedimentos. O pE (pH = 7.0) estimado para que ocorra redução do sulfato a sulfeto é bem mais negativo do que o menor valor encontrado nos sedimentos (pE = 1.68), portanto, os baixos valores de AVS estão compatíveis com

as condições ambientais reinantes. Provavelmente, nos sedimentos a formação de sulfetos é catalisada por microorganismos em microambientes anaeróbios (em sólidos porosos, ou no interior de estruturas macromoleculares) e não de forma homogênea ao longo do sedimento. Verifica-se, assim, que concentrações de sulfetos voláteis de mesma ordem de grandeza estão presentes em camadas com condições macroscópicas aeróbias e anaeróbias (Eh positivo ou negativo). A cinética dos processos redox, que muitas vezes é lenta, gerando condições de desequilíbrio termodinâmico (Stumm & Morgan, 1996), pode favorecer a estabilidade destas fases em microambientes, onde os fluxos difusionais de oxigênio molecular são pequenos.

Já sedimentos de regiões altamente eutrofizadas no Rio Iguaçu e na própria Baía de Guanabara, estudadas por Machado *et al.* (2004), apresentam valores bem superiores de AVS ($33 - 314 \mu\text{mol g}^{-1}$), os quais são compatíveis com a anoxia esperada nestas condições ambientais.

A Tabela 8.3 apresenta as médias das concentrações de metais estudados após extração com HCl 1 M e digestão com HNO₃. O Fe e o Mn não foram determinados no extrato em HCl, pois, segundo Allen *et al.* (1991), este procedimento de extração não é eficiente para estes dois metais. O alumínio, apesar de não formar sulfetos, juntamente com o carbonato pode ser mobilizado, pelo menos em parte, pelo HCl, por exemplo, a partir de oxo-hidróxidos de ferro. As fases de carbonato e de óxidos não consolidados, com grande superfície ativa, podem conter quantidades substanciais de metais adsorvidos, as quais estão sujeitas à remoção, também, pelo HCl.

As concentrações de Fe (veja Tabela 8.3) apresentaram variação moderada nos testemunhos das diferentes estações, conforme mostram os desvios padrões da ordem de 20 %. Não há uma tendência de padrão de variação com a profundidade, exceto em Piedade e em Suruí, estação 1, onde há um crescimento da superfície para o fundo. Não há correlação significativa do Fe com outros metais tomando-se o conjunto total dos dados. Mas, há correlação positiva de Fe com Zn, Ni, Cd, Pb e Al em NO1 e S2 (exceto Cd) e com o Mn em NO2 ($r = 0.91$) e S2 ($r = 0.75$). As concentrações, que são da ordem de grandeza das reportadas para sedimentos da Baía de Guanabara (veja Tabela 8.3), são bem inferiores às potencialmente danosas

à biota, segundo o critério proposto por Buchman (1999). Segundo este, o AET, nível onde ocorrem Efeitos Tóxicos Aparentes, é de 22 %.

A variabilidade (expressa como desvio padrão relativo) dos teores de manganês ficou entre 16 e 36 %. Os perfis em profundidade apresentam alguma tendência de crescimento da concentração para o fundo em P, NO2 e S1, mas nas demais estações são irregulares, com ausência de tendências evidentes. Somente em S2, o Mn se correlaciona significativamente ($p < 0.05$) com alguns metais, que podem estar associados a seus óxidos (Zn e Ni, além do Fe já citado acima). Em um segmento do testemunho de Piedade (304 mg Kg⁻¹ a 58 cm) e em todos os segmentos abaixo de 18 cm de Nova Orleans (estação 2) os teores de Mn são superiores ao AET para este metal (260 mg Kg⁻¹). Em NO a estação da franja apresentou as maiores concentrações de Mn (361 ± 99 mg kg⁻¹). Isto se deve, possivelmente, ao fato desta estação estar sob influência da água do mar, com pequeno aporte de água doce, enquanto as demais estão entre braços de rios (Suruí) ou em região onde deságuam os maiores rios da baía (Piedade). O Mn (IV), na forma de MnO_{2(s)}, reduz-se a Mn²⁺ em pE^o (pH = 7.0) próximo de + 8.9 (Stumm and Morgan, 1996). Esta espécie pode, então, formar MnCO₃ na presença de íons carbonato, processo favorecido pelo pH mais elevado. A Figura 8.2, mostra a estimativa da razão de atividades de MnO_{2(s)} e Mn²⁺, calculadas com base na equação de equilíbrio $\{\gamma\text{MnO}_{2(s)}\}/\{\text{Mn}^{2+}\} = -43 + 4 \text{ pH} + 2 \text{ pE}$ e nos dados de pH e Eh. Este gráfico evidencia que a grande maioria das amostras de sedimentos está sob condições redox que já permitem, em diferentes intensidades, a redução do Mn(IV) a Mn(II). Em Piedade os maiores valores de manganês aparecem nos segmentos mais profundos do testemunho, nos quais foram determinados pH mais elevados, o que favorece a precipitação de carbonato e manganês. Em Nova Orleans as concentrações mais elevadas de manganês surgem em pH superiores a 7. No Suruí a média das concentrações é mais baixa que em Nova Orleans, pois o pH mais ácido na coluna sedimentar desfavorece a fixação do Mn²⁺ na fase carbonato, e este pode então migrar por difusão para a coluna d'água.

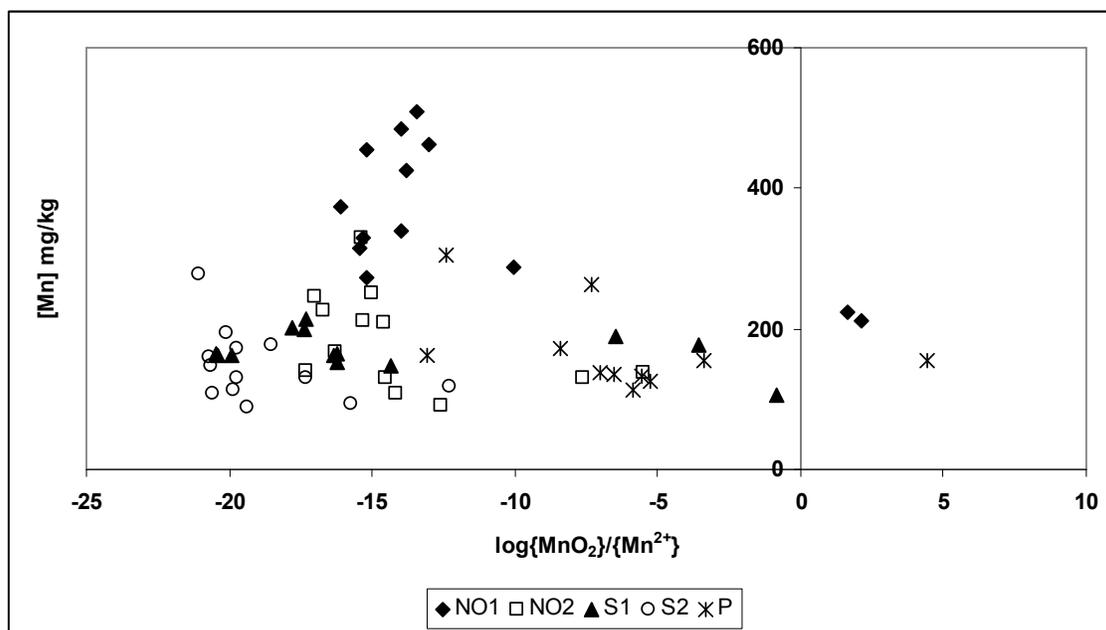


Figura 8.2 - Razão da atividade de equilíbrio das espécies de manganês, calculada usando as medidas de pH e Eh versus a concentração de manganês encontrada no sedimento.

A Figura 8.3 mostra os perfis de concentração de metal “total” normalizada para o alumínio. O alumínio obtido no tratamento com HNO_3 mostrou correlação positiva e significativa ($r = 0.775$; $p < 0.05$) com a porcentagem de grãos $< 63 \mu m$, mas com os outros metais a correlação foi fraca, embora os gráficos de concentração de Al versus metal tenham demonstrado uma tendência de covariação. Em Piedade os perfis de Zn, Cu e Ni são bastante estáveis, enquanto o de Pb cresce continuamente até próximo à superfície. O crescimento da razão Pb/Al pode ser um indicativo de contaminação e o decréscimo nos primeiros 13 cm sugere remobilização do Pb. Esta tendência de decréscimo entre 13 cm e a superfície aparece com frequência para outros metais, mesmo para as concentrações não normalizadas, nos demais manguezais. Tal tendência na faixa mais oxidada dos sedimentos indica que esta condição é mais propícia à remobilização a partir das fases sólidas, mesmo que as concentrações de sulfetos presentes nas demais camadas não sejam significativas. Em Nova Orleans é expressivo o crescimento da razão Zn/Al do fundo até a superfície, mas aqui a feição mais evidente é a covariabilidade inversa das concentrações dos metais, mesmo na ausência de normalização, entre estação 1 e 2.

Tabela 8.4 - Concentração de metais em diversos manguezais, expressos em mg kg⁻¹.

Local	Fe	Mn	Ni	Zn	Cu	Cd	Pb	Referência
Baía de Guanabara (RJ)	1,2 – 83,8	13,2 - 1600	5,0 – 60,8	10,4 - 1660	<ld - 478		4,7 - 460	Perin <i>et al.</i> , 1997 ¹
Manguezal de Guapimirim (GB, RJ)		273		26,7	28,3		26,0	Machado <i>et al.</i> , 2002 ²
Manguezal Ilha do Governador (GB-RJ)		150	6,0	263	80		130	Machado <i>et al.</i> , 2002 ²
Manguezal de São Gonçalo (GB– RJ)		71,7	8,7	610	18		20,0	Machado <i>et al.</i> , 2002 ²
Manguezal do Petaca (GB– RJ)		80,0	10,3	53,3	46,7		86,7	Machado <i>et al.</i> , 2002 ²
Baía de Guanabara (0 – 6 cm)	4,32			505	79,6		170	Kehrig <i>et al.</i> , 2003 ³
Baía de Guanabara (sedimento superficial)				78 - 707	2,1 - 300	0,02 – 2,6	3,6 - 110	De Luca Rebello <i>et al.</i> , 1986 ⁴
Baía de Sepetiba				18,1 -795	2,1 - 166	0,5 - 87	6,5 - 85,7	Lacerda <i>et al.</i> , 1987 ⁵
Manguezal (Sinnamary) Guiana Francesa	4,4	539		164	17,8		26,9	Marchand <i>et al.</i> , 2005 ⁶
Manguezal de Piedade (GB– RJ)	1,4 – 2,3	112 -304	3,5 – 4,3	28,2 – 47,8	0,01 – 0,1	0,01 – 0,2	10,6 – 16,9	Este estudo
Manguezal de Nova Orleans (GB– RJ)	0,9 – 3,3	92,1 – 510	3,6 – 9,4	22,7 – 59,3	2,2 – 6,3	0,05 – 0,2	6,50 – 12,9	Este estudo
Manguezal de Suruí (GB – RJ)	1,3 – 2,5	88,4 – 277	3,6 – 8,3	16,3 – 62,8	2,3 – 6,2	0,03 – 0,2	8,26 – 19,0	Este estudo

1 – Digestão com solução ácido nítrico e leitura em AAS em Chama

2 – Digestão com solução ácido nítrico-perclórico e leitura em AAS em Chama

3 – Digestão com HNO₃ + HF e leitura em AAS em Forno de Grafite

4 – Digestão com HNO₃ e leitura em AAS em Chama e Forno de Grafite

5 – Digestão com solução ácido nítrico-perclórico e leitura em AAS em Chama

6 – Extração em microondas com HCl, HNO₃ e H₂O (1:1:1) e leitura em ICP-EAS

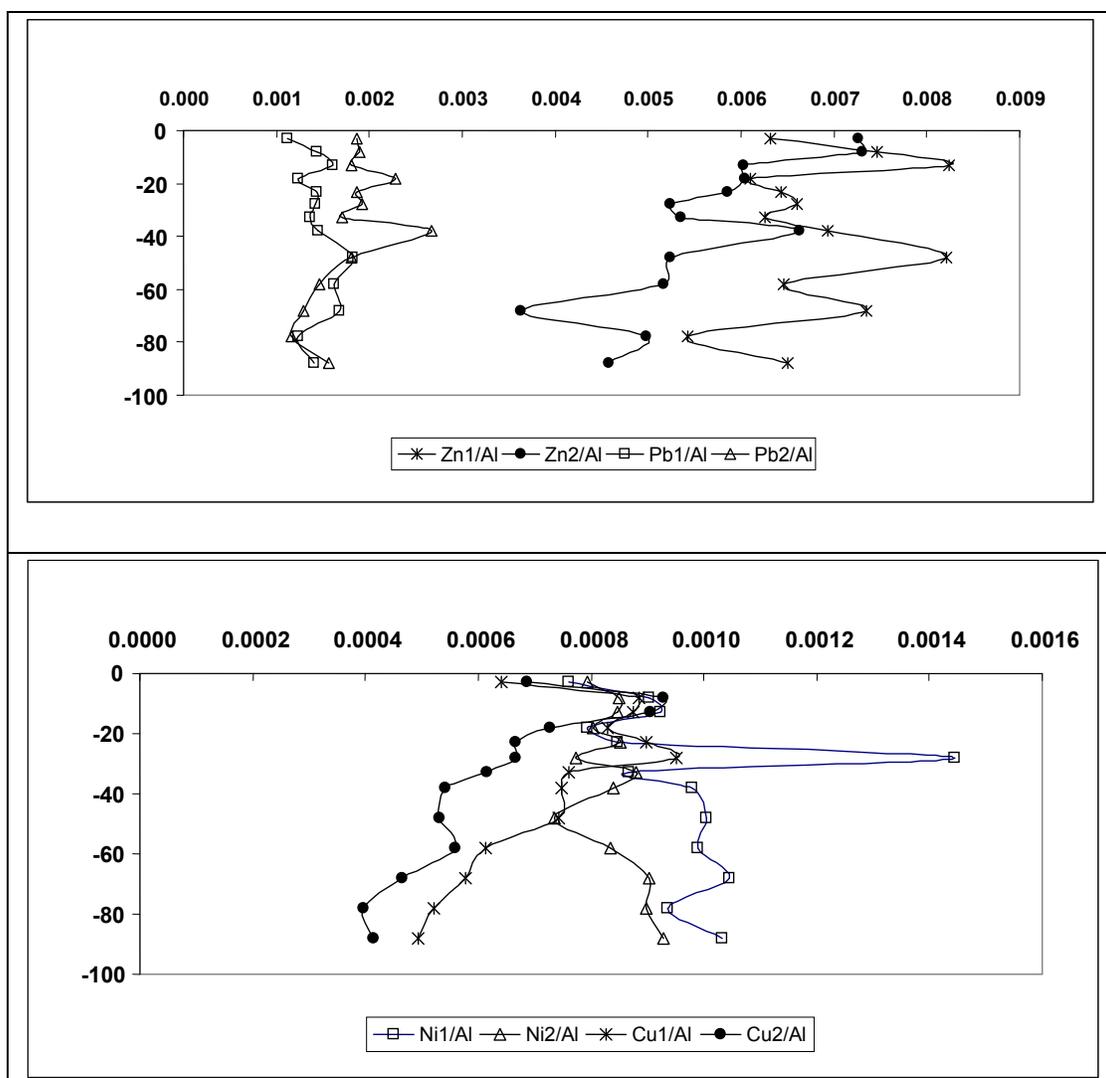


Figura 8.3 - Perfil vertical das razões Zn/Al, Pb/Al, Ni/Al e Cu/Al no manguezal de Nova Orleans (NO1 e NO2 são referentes à estação 1 e 2).

Também, no Suruí há esta distribuição. Os perfis do Corg em ambos manguezais apresentam variação semelhante, apesar da ausência de correlações significativas entre carbono orgânico e os metais, com exceção do Cu em S1. No momento, não existem elementos que permitam avaliar mais detalhadamente a origem desta feição.

O zinco, além da origem industrial, é um componente do esgotamento doméstico e pode ser encontrado em grandes concentrações em ambientes que recebem cargas elevadas de esgotos brutos, como é o caso da Baía de Guanabara. No entanto, nos manguezais estudados as concentrações de zinco são em geral mais baixas do que as

reportadas para a baía (veja Tabela 8.4), e não há diferença significativa ($p < 0.05$) entre os manguezais estudados.

No manguezal de Piedade, a fração “biodisponível” de Zn corresponde, em média, a 21 % do “total”. As distribuições deste metal ao longo do perfil sedimentar, obtidas com os 2 tratamentos ácidos, mostra o mesmo padrão, porém não há correlação significativa entre elas. No manguezal de Nova Orleans a média do percentual “biodisponível do Zn foi de 24 % do “total”. As concentrações obtidas com HCl tiveram praticamente a mesma faixa de variação nas estações 1 e 2 (entre 4,9 e 13,5 mg Kg⁻¹). Os perfis em profundidade da fração “biodisponível” também em geral não apresentam tendências claras. No manguezal de Suruí a fração média das duas estações de coleta foi de 24 %. A concentração de Zn obtida para o tratamento com HCl mostrou uma variação de 4,2 a 37,6 mg Kg⁻¹ na estação 1, sendo o maior valor obtido a profundidade de 8 cm e o menor a 72 cm. Na estação 2 ocorre a mesma tendência e as concentrações variaram de 4,8 a 14,7 mg Kg⁻¹. As concentrações de Ni “biodisponível” também não se correlacionam ao “total”. Em Piedade as concentrações de Ni na fração biodisponível oscilaram entre 0,31 a 2,9 mg Kg⁻¹ ao longo do perfil, sem mostrar tendências. O percentual médio “biodisponível” foi de 38 %, mas na superfície mais de 80 % do níquel foi removido pelo tratamento com HCl. Os testes de correlação entre AVS e Ni foram negativos, mas as maiores porcentagens de Ni “biodisponível” (de 49 a 81 %) estão altamente correlacionadas com o AVS ($r = 0.943$). Pode-se considerar que este é mais um indicativo de grandes heterogeneidades na distribuição dos metais entre fases nos sedimentos e mostra a dificuldade de avaliação geoquímica em ambientes complexos como os manguezais. Em Nova Orleans o percentual de Ni “biodisponível” foi de 2 a 4 %, muito inferior a Piedade, apesar do AVS se encontrar na mesma faixa de concentração nestas duas florestas. As concentrações de Ni biodisponível ficaram entre 0,02 a 1,2 mg Kg⁻¹ e 0,05 e 0,4 mg Kg⁻¹ para as estações 1 e 2, respectivamente.

No Suruí, estação 1, a fração “biodisponível” média de Ni foi de 5 %, e na estação 2 foi de 24 % em relação à fração total. Os valores da fração biodisponível variaram de 0,05 a 0,43 mg Kg⁻¹ e 0,84 a 2,5 mg Kg⁻¹, na estação 1 e 2, respectivamente.

Para o Cu, em Piedade o valor máximo obtido com HCl foi de 0,3 mg Kg⁻¹. Neste manguezal o Cu se encontrava pouco “biodisponível” (percentual máximo de 1,6 %).

Em Nova Orleans e no Suruí as concentrações de Cu “biodisponível” apresentaram um padrão definido, com valores decrescentes com a profundidade. Nas camadas mais superficiais o Cu se encontrava até duas ordens de grandeza mais “biodisponível” do nas demais. As concentrações de Cu em Nova Orleans variaram entre 0,001 e 0,73 mg Kg⁻¹; no manguezal de Suruí entre 0,04 e 1,8 mg Kg⁻¹ e 0,001 e 0,7 mg Kg⁻¹, nas estações 1 e 2, respectivamente. Neste último manguezal a fração média “biodisponível” foi de 4 % do “total”, mas na camada 1 chegou a atingir 40 %, decrescendo rapidamente para menor que 1 %.

O Cd foi o metal que se apresentou percentualmente mais biodisponível chegando a atingir 49 % em Piedade, 37,8 % em Nova Orleans e, 46,5 % em Suruí, mas estes elevados percentuais não se relacionam com o AVS. As concentrações de Cd biodisponível em Piedade variaram de 0,002 a 0,1 mg Kg⁻¹ e não apresentaram um padrão definido de distribuição. Em Nova Orleans pode-se observar, em ambas as estações, maiores valores de Cd em superfície e decréscimo com a profundidade (variação entre 0,01 a 0,1 mg Kg⁻¹). Esse mesmo comportamento foi observado no manguezal de Suruí (estação 1), porém a variação dos valores determinados de Cd é mínima (0,02 a 0,06 mg Kg⁻¹).

Para o Pb, em Piedade nota-se uma tendência de diminuição gradativa dos valores com a profundidade. As concentrações variaram entre 1,16 e 8,48 mg Kg⁻¹ e o percentual médio “biodisponível” foi de 27 %. Tendência e faixas de valores semelhantes foram determinadas em Nova Orleans e Suruí.

Conforme esperado, uma fração substancial, entre 11 e 15 %, de alumínio foi obtida pelo tratamento com HCl. Em Piedade as concentrações de Al variaram entre 454 e 1269 mg Kg⁻¹ (HCl) e houve pequeno decréscimo dos valores com a profundidade. Em Nova Orleans e Suruí, as concentrações obtidas com HCl, permaneceram praticamente constantes ao longo de todo o perfil, enquanto que as concentrações obtidas com HNO₃ mostraram grande dispersão).

Segundo Ankley *et al.* (1996) a razão SEM/AVS é mais adequada para avaliar potencial de biodisponibilidade em sedimentos que apresentam concentrações de AVS iguais ou superiores a 1 mmolar. Em concentrações menores, outras fases podem determinar o nível de metais que será encontrado na fase aquosa (água intersticial) e, portanto, potencialmente biodisponível. Os valores de AVS obtidos neste trabalho são bastante inferiores a este patamar, mas, mesmo assim, a razão SEM/AVS, nas

camadas mais profundas dos manguezais de Piedade e Nova Orleans e na amostra superficial do manguezal de Suruí (S1), foram superiores a 1. Este fato, aliado às frações solubilizadas no HCl da ordem de 20 % ou menores, evidencia a predominância dos metais em formas físico-químicas que são pouco biodisponíveis. Entre estas fases podem estar os óxidos consolidados de ferro e manganês. Exceção foi o Cd que mostrou alta reatividade em HCl 1 M, com percentuais médios de 33 a 66 % de remoção, mas com máximos superiores a 90 %, não correlacionados ao AVS. A correlação mais expressiva e freqüente deste metal foi com o Pb.

Comparando os resultados obtidos de metais nos manguezais estudados com a Tabela 8.4, nota-se que em sua maioria os valores aqui encontrados foram inferiores aos locais reportados nesta tabela. Observa-se que as concentrações de Mn e Ni encontradas neste estudo estão na mesma ordem de grandeza dos demais manguezais da baía de Guanabara estudados por Machado *et al.* (2002) e dos menores valores nos sedimentos da baía de Guanabara analisados por Perin *et al.* (1997).

Já para os valores obtidos de Zn, podemos dizer que foram semelhantes aos encontrados no manguezal do Peteca. Nos demais locais listados na Tabela 8.3 as concentrações de Zn valores foram superiores aos do presente estudo. Valores de Zn encontrados por Perin *et al.* (1997) em sedimentos da baía de Guanabara (entre 10,4 a 1660 mg Kg⁻¹) de Zn foram bem superiores aos aqui determinados.

Em relação às concentrações de Cu e Cd, estas são semelhantes ao limite mínimo encontrado na Baía de Guanabara e Baía de Sepetiba (De Luca Rebello *et al.*, 1986 e Lacerda *et al.*, 1987, respectivamente). No estudo realizado no manguezal na Guiana Francesa, os valores de Cu foram superiores aos encontrados aqui (Marchand *et al.*, 2005).

Os valores de Pb dos manguezais estudados foram semelhantes aos reportados para o manguezal da Guiana Francesa (Marchand *et al.*, 2005), o manguezal de São Gonçalo (Machado *et al.*, 2002) e o menor valor observado por Perin *et al.* (1997) nos sedimentos da Baía de Guanabara.

Cabe ressaltar que, a comparação dos dados levantados com os presentes na literatura fica limitada pelas diferenças nas metodologias empregadas de abertura das amostras.

A comparação entre o nível de contaminação dos sedimentos com diferentes granulometrias pode ser mais bem elaborada ao se normalizar os dados de concentração dos metais em relação à fração que em grande parte os contém, ou seja aquela inferior a 63 μm . Esta normalização evidencia que dentre os três manguezais estudados, o Suruí é aquele que apresenta maior enriquecimento em metais. As concentrações de Zn e Ni são duas vezes superiores no Suruí em relação a Nova Orleans e três vezes maiores em relação a Piedade. O Pb é três vezes superior no Suruí, o Cd e o Cu duas vezes. Por meio desta normalização pode-se discriminar a seguinte ordem crescente de contaminação: P < NO < S. Este ordenamento está de acordo com a maior proximidade do Suruí das fontes potenciais de contaminação na Baía de Guanabara.

Cabe ressaltar que, para os metais que possuem níveis tabelados de TEL, como é o caso do Cd, Cu, Pb, Ni e Zn, todos os valores encontrados foram abaixo dos limites sugeridos pela NOAA (Buchman, 1999).

8.5. Conclusão

O presente trabalho demonstra a dificuldade de se realizar uma avaliação de contaminação e biodisponibilidade de metais em sedimentos de manguezais, principalmente quando os níveis de contaminação não são muito elevados. As correlações entre as variáveis observadas é fortuita e, algumas vezes, aparece apenas para parte dos dados de um mesmo testemunho, como foi o caso do níquel “biodisponível”.

Os processos de bioturbação, infiltração de água do mar, inundação periódica do manguezal causam perturbações no registro sedimentar, impedindo avaliações seguras da geocronologia de contaminação. A presença de concentrações elevadas de matéria orgânica, num ambiente pouco anóxico e sujeito à exudação de oxigênio molecular pelas raízes das árvores, sugere que este material orgânico, possivelmente, húmico se encontra em avançado estado de degradação. A matéria orgânica tem importante papel na complexação de metais de transição e funciona como suporte para adsorção. O tratamento com HCl provê um meio suficientemente ácido para que o pH estabelecido seja inferior ao pKa dos humatos (log pKa próximo de 5.5), permitindo a liberação de metais ali fixados. Na zona do manguezal invadida pela água do mar, há possibilidade de precipitação de carbonatos, aos quais alguns metais podem estar

associados, como por exemplo o cádmio. No presente trabalho, os baixos teores de AVS, e a presença de sedimentos oxidados ou apenas ligeiramente anóxicos, em geral, permite concluir que os metais obtidos na extração com HCl provêm destas fases, que ainda podem incluir os oxo-hidróxidos de ferro e manganês. Verificaram-se, também, indicativos da presença de microambientes onde as condições podem ser mais favoráveis à redução do sulfato e subsequente precipitação de sulfetos. Isto explica a presença de AVS em sedimentos cujo Eh do material global está acima de 0 V.

A ausência de boas correlações do AVS com dados auxiliares (Corg, granulometria, alumínio) é um indicativo de que alguns sub-compartimentos destas variáveis, dotados de propriedades específicas e aqui não identificadas, podem estar controlando a reatividade dos metais.

Apesar das dificuldades acima assinaladas, uma avaliação minuciosa dos dados permitiu distinguir diferentes estados de contaminação dos manguezais, os quais podem ser classificados como baixos.

8.6. Referências Bibliográficas

- Allen, H.E.; Fu, G.; Boothman, W.; DiToro, D.M.; Mahony, J.D. 1991. Determination of acid volatile sulfide and selected simultaneously extractable metals in sediment. EPA.
- Amador, E.S. 1997. Baía de Guanabara e ecossistemas periféricos: homem e natureza. Reptoarte Gráfica e Editora Ltda. 539 p.
- Andrade, R.C.B.; Patchineelam, S.R. 2000. Especiação de metais-traço em sedimentos de florestas de manguezais com *Avicennia* e *Rhizophora*. *Química Nova*, **23**(6): 733-736.
- Ankley, G.T.; Di Toro, D.M.; Hansen, D.J. 1996. technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology Chemistry*, **15**: 2056-2066.
- Buchman, M.F. 1999. NOAA Screening Quick Reference, p.12. Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle.

- Casas, A.M.; Creselius, E.A. 1994. Relationship between acid-volatile sulfide and the toxicity of zinc, lead and copper in marine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **13** (3): 529-536.
- Clark, M.W.; McConchie, D.; Lewis, D.W.; Saenger, P. 1998. Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: a geochemical model. *Chemical Geology*, **149**: 147-171.
- De Luca Rebello, A.; Haekel, W.; Moreira, I. Santelli, R.; Schroeder, F. 1986. The fate of heavy metals in an estuarine tropical system. *Marine Chemistry*, **18**: 215-225.
- Di Toro, D.M.; Mahony, J.; Hansen, D.; Scott, K.; Carlson, A.; Ankley, G. 1992. Acid Volatile Sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and Nickel in sediments. *Environmental Science & Technology*, **26**: 96-101.
- Harbison, P. 1986. Mangrove Muds – A Sink and a Source for Trace Metals. *Marine Pollution Bulletin*. **17** (6), 246-250.
- IBGE. 1991. Sinopse preliminar do censo demográfico de 1991. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 18. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 78 pp.
- Jacobs, L.; Emerson, S.; Skei, J. 1985. Partitioning and transport of metals across the O₂/H₂S interface in a permanently anoxia basin, Framvaren Fjord, Norway. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **49**, 1433-1444.
- JICA. 1994. The study on Recuperation of the Guanabara Bay Ecosystem, 8 vol. Japan International Cooperation Agency. Kokusai Kogyo Co., Ltd., Tokyo.
- Kehrig, H.A.; Pinto, F.N.; Moreira, I. Malm, O. 2003. Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil. *Organic Geochemistry*, **5**: 491-505.
- Lacerda, L.D.; Pfeiffer, W.C.; Fiszman, M. 1987. Heavy metal distribution, availability and fate in Sepetiba Bay, S.E. Brazil. *Science Total Environmental*, **65**: 163-173.
- Lacerda, L.D.; Carvalho, C.E.V.; Tanizaki, K.F.; Ovalle, A.R.C.; Rezende, C.E. 1993. The biogeochemistry and trace metals distribution of mangrove rhizospheres. *Biotropica*, **25**: 252-257.
- Lacerda, L. D. 1998. Biogeochemistry of trace metals and diffuse pollution in mangrove ecosystem, International Society of Mangrove Ecosystem, Okinawa. 65 pp.

- Machado, W.; Carvalho, M. F.; Santelli, R.E.; Maddock, J. E. L. 2004. Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in Southeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **49**: 89-92.
- Machado, W.; Silva-Filho, E.V.; Oliveira, R.R.; Lacerda, L.D. 2002. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **44**: 1277-1280.
- Machado, W.; Moscatelli, M.; Rezende, L.G.; Lacerda, L.D. 2002. Mercury, zinc, and copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil. *Environmental Pollution*, **120**: 455-461.
- Mackey, A.P. & Mackay, S. 1996. Spatial distribution of acid-volatile sulphide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from Brisbane River, Australia. *Environmental Pollution*, **93**(2): 205-209.
- Marchand, C.; Lallier-Verges, E.; Baltzer, F.; Albéric, P.; Cossa, D.; Baillif, P. 2005. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. *Marine Chemistry*, **98**(1): 1-17.
- Montgomery, J. R.; Price, M. T. 1979. Release of trace metals by sewage sludge and the subsequent uptake by members of a turtle grass mangrove ecosystem. *Environmental Science & Technology*, **13**(5): 564-549.
- Perin, G.; Fabris, R.; Manente, S.; Rebello Wagener, A.; Hamacher, C.; Scotto, S. 1997. A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. *Water Research*, **31**(12): 3017-3028.
- Soares, M.L.G. 1997 Estudo da biomassa aérea de manguezais do sudeste do Brasil – análise de modelos. *Tese de Doutorado*. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. 2 vol.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. 1996 Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. New York: John Wiley and Sons, 3rd ed., p. 780.
- Tam, N.F.Y.; Yao, M.W.Y. 1998. Normalisation and heavy metal contamination in mangrove sediments. *The Science of the Total Environment*, **216**: 33-39.

Van den Hoop, M.A.G.T.; den Hollander, H.A.; Kerdijk, H.N. 1997. Spatial and seasonal variations of acid volatile sulphide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in Dutch marine and freshwater sediments. *Chemosphere*, **35**(10): 2307-2316.