

Área: **Biogeoquímica e interface mar – continente**

DETERMINAÇÃO DE HGT, AL, FE E MN E SUAS ASSOCIAÇÕES GEOQUÍMICAS EM SEDIMENTOS DE FUNDO NA INTERFACE CONTINENTE – OCEANO: O ESTUDO DO RIO PARAÍBA DO SUL

Beatriz Ferreira Araujo , Marcelo Gomes de Almeida , Thiago Pessanha Rangel , Cynara Pedrosa Fragoso , Bianca Torres Liguori Pires , Carlos Eduardo de Rezende

1. Universidade Estadual do Norte Fluminense, LCA/ UENF, Campos dos Goytacazes/RJ/Brasil/28.013-600

Resumo

Este trabalho tem como objetivos avaliar a distribuição de mercúrio, ferro, alumínio e manganês em sedimentos de fundo em uma região costeira no litoral Norte Fluminense e identificar os principais suportes geoquímicos. Nesse estudo foram comparadas quatro regiões na porção inferior do rio Paraíba do Sul: fluvial, mangue e estuário, sendo o último dividido em estuário principal e secundário, cada região com 5 pontos de coleta, totalizando 20 pontos. A amostragem foi realizada em agosto de 2006, período este caracterizado por baixa precipitação pluviométrica. Os sedimentos foram coletados com auxílio de draga, as profundidades de coleta variaram de 0,7 a 3,5 m. A extração química para os metais Fe, Al e Mn, foi realizada a partir de uma mistura ácida de HNO₃:HF:HCl(7:6:3) em bloco digestor e a fração reativa realizada a partir da extração com HCl 1M. A determinação das concentrações de metais totais e reativos foi feita e foram realizadas utilizando-se o IPC-AES (Varian-Liberty Series II). A extração do mercúrio total foi realizada com a adição de água régia (3HCl:1HNO₃) com KMnO₄ e NH₂OH.HCl, sendo determinado pelo Analisador de Hg, Quick Trace M-7500 da CETAC-VARIAN. O coeficiente de variação analítico entre réplicas foi inferior a 10% e a exatidão calculada através de padrões certificados (NIST 2702 e 1646a) ficou entre 85 e 90% para o Hg e acima de 93% para o Fe, Al e Mn. O limites de detecção dos métodos foram de 0,1 µg.g⁻¹(Mn); 0,2 µg.g⁻¹ (Fe); 0,2µg.g⁻¹(Al) e 0,4 ng.g⁻¹(Hg). A região do mangue obteve predominância de sedimentos mais finos (56% de silte e 8% de argila). Por outro lado, as regiões que apresentaram maior teor de frações grosseiras, com elevada participação de areia grossa e média foram o estuário principal (51 e 21%) e estuário secundário (43 e 37%), respectivamente. A porção fluvial apresentou concentrações intermediárias de sedimentos grosseiros (21% de areia grossa e 19% de areia média), no entanto, a fração de silte também foi representativa nesta região (37%). Os valores de Al, Fe e Mn variaram de 2,7 a 27,8 mg.g⁻¹; 3 a 52 mg.g⁻¹ e 50 a 1050 µg.g⁻¹ (total), e de 0,4 a 4 mg.g⁻¹; 0,6 a 18 mg.g⁻¹; 18 a 985 µg.g⁻¹(reativo) respectivamente. O mangue e a porção fluvial apresentaram as maiores concentrações de Al, Fe e Mn, seguido do estuário secundário e principal entre as regiões. Foi observada uma distribuição heterogênea do Hg na área de estudo, com concentrações variando de 1 a 158 ng.g⁻¹. A região do mangue apresentou elevadas concentrações médias de Hg (73 ng.g⁻¹), seguido da Porção fluvial (56 ng.g⁻¹), estuário principal (30 ng.g⁻¹) e secundário (15 ng.g⁻¹). No entanto, essa medida não representou a real tendência de acumulação do Hg para a região em estudo, isto ocorreu devido à influência de um ponto localizado na porção fluvial (ponto 2: 158 ng.g⁻¹) e de outro no

canal principal (ponto 16:130 ng.g⁻¹), os quais apresentaram concentrações elevadas de Hg tendenciando a média. Dessa forma, a mediana foi mais adequada para representar a distribuição de mercúrio nesta área de estudo, sendo assim estuário principal a região que apresentou as menores concentrações de Hg. Foi observado correlações simples lineares significativas do HgT com o Al total ($r=0,49, n=20, p<0,05$), Fe total ($r=0,59, n=20, p<0,05$), Mn total ($r=0,70, n=20, p<0,05$), Al reativo ($r=0,58, n=20, p<0,05$), Fe reativo ($r=0,56, n=20, p<0,05$) e Mn reativo ($r=0,70, n=20, p<0,05$). A correlação HgT com a fração silte-argila ($r=0,86, n=20, p<0,05$), também foram significativas. Os valores mais elevados de Al, Fe e Mn e suas frações reativas foram maiores onde havia se observado maiores valores para fração silto-argilosa, o que era esperado já que partículas finas tem grande área superficial e maior superfície geoquímica reativa. Além da influência granulométrica, acredita-se que as baixas concentrações observadas nas regiões do estuário principal e secundário, sejam devido a um efeito de diluição por consequência da influência marinha. A biogeoquímica dos ambientes de mangue propicia condições favoráveis para retenção de metais pesados. Apesar deste comportamento de filtro para contaminação, processos biogeoquímicos e termodinâmicos (ex: sulfato redução e mudanças no potencial oxi-redução nos ciclos de maré) possibilitam a redistribuição do Hg precipitado nos sedimentos. Outro fato importante é que nesta região existe uma riqueza de matéria orgânica associada a altos teores de sedimentos finos, justificando as elevadas concentrações de Hg encontradas no mangue para este estudo em comparação as demais regiões. Os pontos que apresentaram as maiores concentrações de metais estão localizados em área urbana sujeito a influências antropogênicas pela proximidade de residências e indústrias, sujeitando-se a esgotos domésticos. Em adição, apresenta os maiores teores da fração silte-argila. As correlações positivas significativas observadas entre o Hg e Al, Fe e Mn totais e suas frações reativas reforçam a hipótese que quando trabalha-se com o sedimento total (fração <2mm) a fração silto-argilosa ($d<63\mu m$) governa a acumulação de Hg e metais formadores de óxidos (Fe, Al e Mn). Provavelmente as potenciais fontes para o Hg na bacia do RPS, seriam a atividade extrativista de ouro aluvionar desenvolvida no norte Fluminense (entre os anos de 1986 e 1987) e a utilização de fungicidas organomercuriais na cultura de cana-de-açúcar que perdurou pelas décadas de 70 e 80. Esta contaminação somada à contribuição natural e o aporte atmosférico pode gerar uma fonte difusa de Hg para esta bacia, através do material de origem terrestre para o canal fluvial através do escoamento superficial. Financiamento: O presente trabalho faz parte do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Transferência de materiais continente - oceano (CNPq Proc. 537.601/2008-9) e da Cooperação Brasil – Alemanha POLCAMAR sobre O impacto de poluentes da monocultura da cana-de-açúcar em estuários e águas costeiras do NE-E do Brasil: Transporte, Destino e Estratégias de Gerenciamento Sustentável (CNPq/BMBF, Proc. 590002/2005-8). Carlos E. Rezende é Pesquisador do CNPq (Proc. 306.188/2004-0), Professor Colaborador do Programa de Estudos Ambientais da Washington and Lee University e Pesquisador Associado do Programa de Estudos Ambientais para América Latina e o Caribe da Fairfield University. Os autores são gratos aos vários alunos de graduação e pós-graduação que têm atuado conjuntamente nos projetos de pesquisa do rio Paraíba do Sul.