

“Relação entre as concentrações de mercúrio e outros metais, matéria orgânica e granulometria em sedimentos estuarinos tropicais”.



Juliana Andreotti de Barros^{1,2} (juliana.barros@ige.unicamp.br); Wanilson Luiz-Silva¹ (wanilson@ige.unicamp.br).

¹Departamento de Geologia e Recursos Naturais, Instituto de Geociências, UNICAMP; ²Bolsista SAE/Unicamp – Serviço de Apoio ao Estudante



Palavras - Chave: Sistema Estuarino Santos-Cubatão – Matéria-Orgânica – Concentração de Metais – Granulometria – Rio Casqueiro – Rio Capivari

- INTRODUÇÃO -

A área de estudo desta pesquisa encontra-se no sistema estuarino de Santos-Cubatão, o qual tem sido contaminado por elementos-traço decorrentes de atividades industriais desde a década de 1950. Este tipo de ambiente litorâneo é importante para o ecossistema global, uma vez que resulta em elevada produtividade biológica. Os manguezais da Baixada Santista, litoral centro-sul do Estado de São Paulo, representam aproximadamente 43% deste tipo de ecossistema da costa paulista.



Eles têm sofrido significativa alteração provocada pela contaminação de origens doméstica e industrial. Dispersadas pelas correntes fluviiais, de marés e atmosféricas, as contaminações química e biológica têm afetado os sedimentos do sistema estuarino da área e da Baía de Santos adjacente. Neste cenário de contaminação ambiental, principalmente por metais pesados, encontra-se o agravante do mercúrio (Hg), elemento muito tóxico para a biota e saúde humana, que mostra condições críticas de concentração nos sedimentos do setor estuarino no entorno de Cubatão, que aloja um importante pólo industrial.

Figura 01: Imagem do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP), com a localização dos sítios de amostragem (imagem de Google Earth).

Com base nesta problemática, o presente projeto de Iniciação Científica objetivou identificar em sedimentos recentes e mais antigos ao longo de testemunhos curtos o papel da granulometria e matéria orgânica no controle da variabilidade do mercúrio e outros metais em ambiente estuarino (extração com HCl 6 M = fração lábil). Para isso, foram coletados em 2005 e 2006 testemunhos de sedimentos com cerca de 60 cm de profundidade nos rios Casqueiro (próximo aos focos de contaminação industrial) e Capivari (distante dos focos de contaminação) para posterior análise em laboratório das concentrações de metais e matéria orgânica.

- MÉTODO ANALÍTICO -

Primeira etapa - determinação da concentração de matéria orgânica: Os testemunhos de sedimentos dos rios Casqueiro e Capivari foram seccionados em vários intervalos de profundidade, posteriormente secados em estufa elétrica, homogêneos e quarteados manualmente, e separados em duas alíquotas. Uma alíquota foi pulverizada em moinho com bolas de ágata e a outra foi peneirada em malha de nylon com abertura de 63µm. As análises foram feitas na fração <63µm e na amostra total. A concentração de matéria orgânica foi estimada por meio de perda ao fogo em mufla a 550°C, a partir da seguinte expressão: LOI (*loss on ignition*) = ((Peso105°C – Peso 550°C) / Peso 105°C) * 100.

Segunda etapa - determinação da concentração de mercúrio e outros metais: O método analítico utilizado para a determinação dos metais foi a extração parcial a partir de ácido clorídrico diluído (HCl 6 molar ou 6 Normal). As detecções foram feitas utilizando-se 3 g de amostra da alíquota de sedimentos totais, acidificadas com 20 ml de HCl = 6 mol/L, sob agitação magnética constante em um sistema fechado. Após 1 hora de extração, a suspensão acidificada da amostra de sedimento foi filtrada em papel filtro e as concentrações dos metais (Hg, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) foram determinadas por ICP-OES (espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente). Todas as análises foram realizadas em amostras em duplicata, no Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense.

- Resultados -

Tabela 1 - Resultados dos sedimentos do Rio Casqueiro, na estação de inverno.

AMOSTRA CAS-I	fração	peso inicial amostra (g)	peso pré estufa (g)	peso pós estufa (g)	peso pós mufla (g)	diferença de pesos (estufa – mufla) (g)	conteúdo matéria orgânica (%)
0-3 cm	<63µm	1,0055	14,4261	14,3890	14,2854	0,1036	10,69
	total	1,0048	16,7045	16,6839	16,6085	0,0754	7,66
3-6 cm	<63µm	1,0008	20,5422	20,5145	20,4415	0,0730	7,5
	total	1,0066	19,9289	19,9045	19,8155	0,0890	9,06
6-9 cm	<63µm	1,0038	27,7598	27,7252	27,6359	0,0893	9,21
	total	1,0016	25,0165	24,9796	24,8513	0,1283	13,29
9-12 cm	<63µm	1,0095	19,2197	19,1805	19,0729	0,1076	11,09
	total	1,0030	19,0264	18,9959	18,8766	0,1193	12,27
12-18 cm	<63µm	1,0004	12,4034	12,3587	12,2140	0,1447	15,14
	total	1,0062	25,5231	25,4997	25,4049	0,0948	9,65
18-24 cm	<63µm	1,0010	16,1029	16,0636	15,9448	0,1188	12,35
	total	1,0006	17,3280	17,2881	17,1398	0,1483	15,44
24-30 cm	<63µm	1,0005	14,7336	14,6816	14,5354	0,1462	15,41
	total	1,0068	20,1199	20,0596	19,8258	0,2338	24,7
30-40 cm	<63µm	1,0017	18,0777	18,0343	17,8987	0,1356	14,15
	total	1,0062	15,9793	15,9469	15,8295	0,1174	12,05
40-50 cm	<63µm	1,0003	19,4940	19,4442	19,2821	0,1621	17,05
	total	1,0081	23,1101	23,0656	22,9140	0,1516	15,72
50-60 cm	<63µm	1,0030	18,6522	18,5996	18,4528	0,1468	15,45
	total	1,0040	22,0967	22,0470	21,9108	0,1362	14,27
60-75 cm	<63µm	1,0016	15,7365	15,6081	15,4499	0,1682	18,12
	total	1,0070	13,9560	13,9088	13,7790	0,1298	13,52

Tabela 2 - Resultados de concentração (ppm) dos metais nos sedimentos do Rio Casqueiro nos períodos de verão e de inverno

Amostra	Resultados dos metais em ppm (mg/Kg) - base seca						
	Fe	Mn	Ni	Cu	Pb	Zn	Hg
Amostra Verão CAS-V (tev/2006)							
CAS 0.3	2893	26	3,3	2,5	3,8	23	< 0,05
CAS 0.3 (duplicata)	2778	24	1,0	2,5	4,9	23	< 0,05
CAS 3.6	1761	18	4,3	0,73	3,2	23	< 0,05
CAS 3.6 (duplicata)	1847	15	1,2	0,28	1,3	18	< 0,05
CAS 6.9	1584	21	0,43	0,05	1,4	13	< 0,05
CAS 6.9 (duplicata)	1706	20	0,57	0,21	1,7	16	< 0,05
CAS 9.12	1164	17	0,79	< 0,05	0,81	9,1	< 0,05
CAS 9.12 (duplicata)	1222	17	0,31	< 0,05	0,56	14	< 0,05
CAS 12.18	1537	21	1,2	0,06	1,3	14	< 0,05
CAS 12.18 (duplicata)	1643	21	2,2	0,11	1,0	13	< 0,05
CAS 18.24	1446	25	0,59	0,09	1,4	14	< 0,05
CAS 18.24 (duplicata)	1770	27	0,86	0,15	1,3	15	< 0,05
CAS 24.30	1300	18	0,44	< 0,05	0,76	8,6	< 0,05
CAS 24.30 (duplicata)	1443	20	0,82	< 0,05	0,97	9,8	< 0,05
CAS 30.40	1364	19	0,34	0,05	0,68	11	< 0,05
CAS 30.40 (duplicata)	1421	19	0,46	< 0,05	0,67	11	< 0,05
CAS 40.50	1301	17	1,4	< 0,05	0,94	11	< 0,05
CAS 40.50 (duplicata)	1800	20	4,0	< 0,05	0,93	14	< 0,05
CAS 50.60	2045	22	1,7	0,05	1,2	14	< 0,05
CAS 50.60 (duplicata)	2736	27	1,2	0,05	0,64	18	< 0,05
Amostra inverno CAS-I (inv/2005)							
CAS 0.3	3258,59	42,60	1,76	1,55	2,62	12,70	< 0,05
CAS 0.3 (duplicata)	3620,49	38,21	3,11	1,70	2,70	13,23	< 0,05
CAS 3.6	1703,38	26,10	1,40	0,52	1,94	8,27	< 0,05
CAS 3.6 (duplicata)	1465,71	25,19	1,25	0,26	1,86	10,42	< 0,05
CAS 6.9	1578,53	25,90	1,12	0,07	0,91	6,97	< 0,05
CAS 6.9 (duplicata)	1380,6	26,07	0,70	0,08	0,84	6,93	< 0,05
CAS 9.12	1310,99	23,20	0,38	< 0,01	0,59	4,63	< 0,05
CAS 9.12 (duplicata)	1356,06	24,03	0,80	0,02	0,50	5,07	< 0,05
CAS 12.18	1260,36	19,46	0,54	< 0,01	0,53	4,73	< 0,05
CAS 12.18 (duplicata)	1162,04	18,66	0,40	0,04	0,71	5,04	< 0,05
CAS 18.24	1225,68	20,46	0,77	< 0,01	0,64	5,52	< 0,05
CAS 18.24 (duplicata)	1042,27	17,13	0,32	0,04	0,48	4,90	< 0,05
CAS 24.30	816,75	10,73	0,54	< 0,01	0,34	3,51	< 0,05
CAS 24.30 (duplicata)	923,26	11,47	1,82	< 0,01	0,30	3,83	< 0,05
CAS 30.40	1878,67	22,65	2,23	0,03	0,59	6,64	< 0,05
CAS 30.40 (duplicata)	2389,25	34,87	0,79	0,02	0,95	9,48	< 0,05
CAS 40.50	2628,92	24,91	1,80	< 0,01	0,62	8,36	< 0,05
CAS 40.50 (duplicata)	2447,43	23,04	4,55	< 0,01	0,48	8,22	< 0,05
CAS 50.60	1908,3	18,61	2,17	< 0,01	0,55	7,19	< 0,05
CAS 50.60 (duplicata)	1895,45	19,20	2,17	0,04	0,56	7,27	< 0,05

Extração com HCl 6 Molar a frio - Universidade Federal Fluminense - Departamento de Geoquímica - Prof. Dr. Ricardo Ethal Santelli

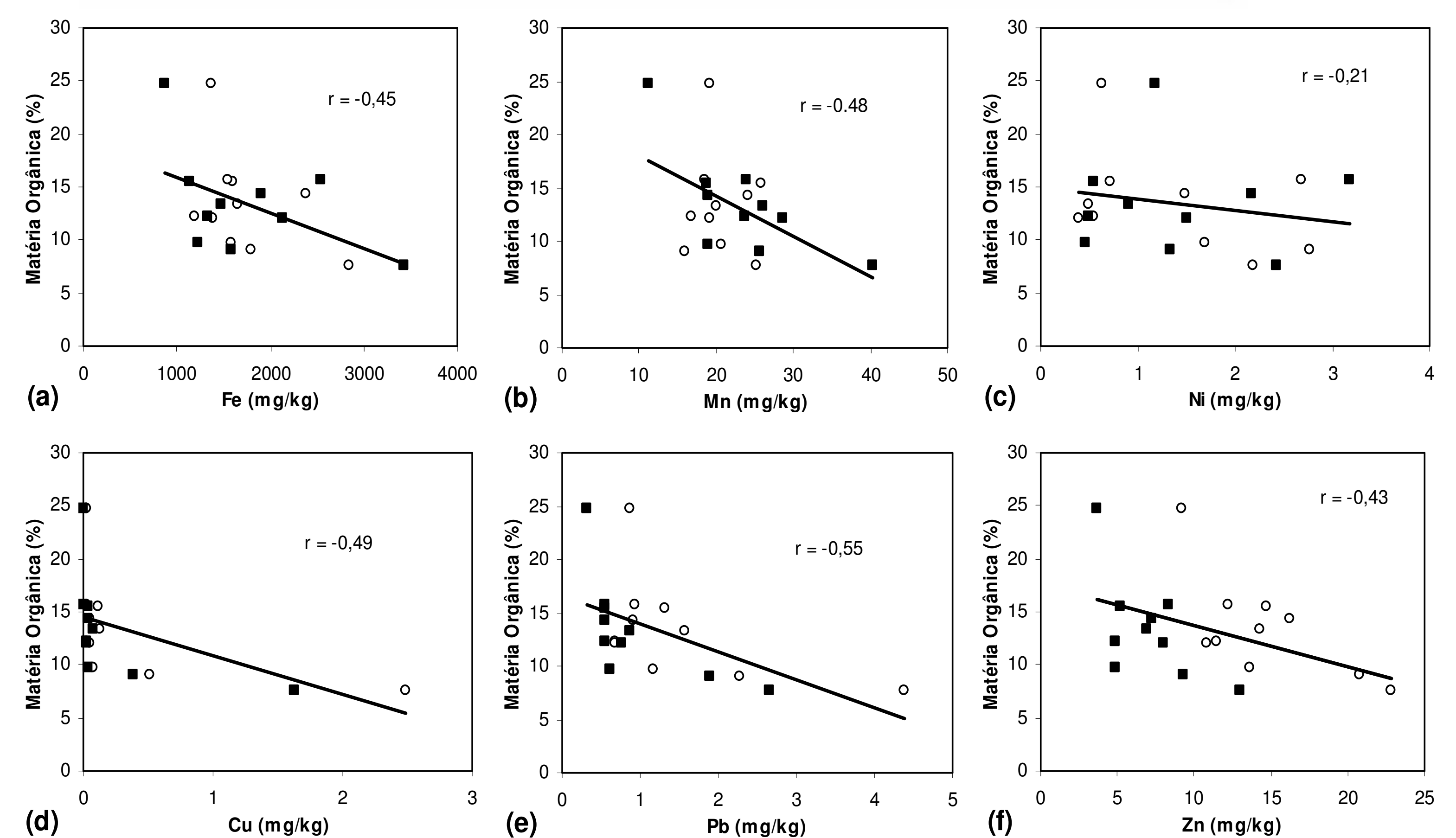


Figura 02: Relação entre os conteúdos de matéria orgânica nos sedimentos integrais (amostra total) e as concentrações (extração com HCl 6 M) de Fe, Mn, Cu, Ni, Pb e Zn em dois perfis coletados no Rio Casqueiro: quadrados = amostragem de inverno e círculos = amostragem de verão. As linhas de tendência e os coeficientes de correlação (r) são mostrados.

- Conclusões -

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que o teor de matéria orgânica nos sedimentos é relativamente alto (até 20% em algumas profundidades) e que os valores variam ao longo das diferentes profundidades e frações granulométricas, e em geral tendem a incrementar nos sedimentos mais profundos e naqueles <63µm. As concentrações de metais examinadas neste estudo são aquelas mais lábeis (mais susceptíveis a biodisponibilidade). Esta biodisponibilidade se refere à fração dos metais que estaria mais susceptível à incorporação pela biota exposta. Desta forma, a concentração lábil analisada deve ser menor que a concentração total dos metais nos sedimentos. A partir dos resultados da Tabela 2, verifica-se que o Hg (elemento inicialmente de interesse desta pesquisa) encontra-se em concentrações inferiores ao limite de detecção do ICP-OES (<0,05mg kg⁻¹). Isto indica que a disponibilidade de Hg para a biota no Rio Casqueiro nos períodos de verão e inverno é muito baixa. Com respeito à possível correlação entre granulometria, teor de matéria orgânica e concentração de metais nos sedimentos investigados, não foi possível estabelecer uma relação com o mercúrio, devido as baixas concentrações, não identificadas pelo método analítico utilizado. Em relação aos outros metais (Tabela 2), é possível estabelecer uma nítida correlação negativa entre matéria orgânica e a concentração (extração 6M) dos metais, embora os coeficientes de correlação não tenham sido expressivos (entre -0,21 e -0,55).