



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

LISANDRA MARIA DA SILVA CARVALHO

**A BIOGEOQUÍMICA DE METAIS EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAL NA ILHA
DO MARANHÃO**

São Luís
2014

LISANDRA MARIA DA SILVA CARVALHO

**A BIOGEOQUÍMICA DE METAIS EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAL NA ILHA
DO MARANHÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gilmar Silvério da Silva

São Luís
2014

Carvalho, Lisandra Maria da Silva.

A biogeoquímica de metais em sedimentos de manguezal na ilha do Maranhão /
Lisandra Maria da Silva Carvalho. – 2014.

83 f.

Impresso por computador (Fotocópia).

Orientador: Gilmar Silvério da Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-
Graduação em Química, 2014.

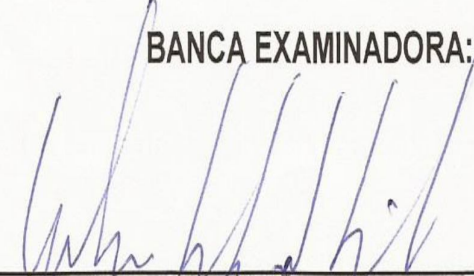
1. Estuário - Fracionamento. 2. Metais. I. Título.

CDU 542.48:556.53

Título: "A biogeoquímica de metais em sedimentos de manguezal na ilha do Maranhão".

Lisandra Maria da Silva Carvalho
Aprovado em 31 de julho de 2014

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Gilmar Silvério da Silva (Orientador, IFMA)



Prof. Dr. Edmar Pereira Marques (DETQI- UFMA)



Prof. Dr. Marcelo Moizinho Oliveira (DAQ/IFMA)

Dedico este trabalho a Deus, aquele que me deu a oportunidade da vida e onde encontro a paz. Ao meu esposo, a minha família e amigos pelo incentivo, apoio e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela a oportunidade de realizar esse trabalho e pela a vida.

Ao meu esposo, Raimundo Filho, pela compreensão, apoio, incentivo e colaboração em todos os momentos dessa jornada.

A minha família: mãe, irmãs e sobrinhos, por incentivar e apoiar todos os trabalhos que realizo e o amor incondicional.

Ao meu orientador, Prof. Dr Gilmar Silvério da Silva, pela inestimável orientação, dedicação e todo o apoio prestado durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química - UFMA pela a oportunidade concedida em fazer o mestrado em química e aos professores que ministraram as disciplinas e ajudaram com seus conhecimentos durante o curso.

Ao Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Maranhão - IFMA por me conceder acesso aos laboratórios, em especial ao Laboratório de Química Ambiental.

Ao Prof. Dr Arlan Silva Freitas pela a sua amizade e por sempre estar disposto a ajudar, orientar e conversar ao longo dessa jornada.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão - FAPEMA pela a bolsa de estudos e financiamento do projeto.

A todos os amigos do mestrado: Iza, Laíse, Thúlio, Romário, Yuri, Francisco, Carlos e Adriana que me ajudaram na concretização deste trabalho. Em especial a Ana Cristina, José Delfino, Luciana, Mônica e Aléssio pela ajuda, as palavras amigas nas horas difíceis, pelo auxílio nos trabalhos e principalmente por estarem comigo nesta caminhada tornando-a mais fácil e agradável.

E a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para que este trabalho conseguisse atingir os objetivos propostos.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

Os estuários de manguezais estão sujeitos às transformações decorrentes de diversas atividades antrópicas e a sua contaminação por metais é de suma importância, uma vez que estes não podem ser degradados e se acumulam nos sedimentos promovendo certa toxicidade aos organismos bênticos e aos seres humanos. Este risco está diretamente ligado à disponibilidade e mobilidade dos metais em sedimentos. Embora os metais Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn sejam encontrados em níveis traço no ambiente, vários estudos têm sido realizados em função do seu potencial tóxico. O objetivo desse trabalho é determinar a distribuição e o fracionamento dos metais traço nos sedimentos de manguezal do rio Paciência, tanto na superfície quanto no perfil de profundidade, bem como estimar o risco desses elementos para a vida aquática. O fracionamento de metais no sedimento de mangue (superfície e perfil de profundidade) do rio Paciência, na ilha do Maranhão foi realizado utilizando o método da extração sequencial pelo protocolo da Comissão Europeia. As concentrações dos metais foram determinadas usando a técnica por espectrometria de emissão ótica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A mobilidade dos metais (soma das três frações de maior mobilidade F1, F2 e F3) apresentou valores cerca de 80 %, o que sugere impacto das atividades antropogênicas. Os resultados da concentração total demonstraram que os níveis de metais estavam abaixo do TEL (*Threshold effect level*), com exceção do Pb, cujos valores oferecem risco para a vida aquática. O potencial redox (Eh) diminuiu com a profundidade (-110 mV na superfície até -360 mV na parte inferior), e mostrou alta correlação com Fe na fração F2 ($r^2 = 0,89$). Outros parâmetros estudados não apresentaram um comportamento crescente ou decrescente ao longo da profundidade, indicando que outras variáveis podem estar afetando a distribuição e a dinâmica dos metais em sedimento.

Palavras-chave: Fracionamento; estuário; metais.

ABSTRACT

Mangrove estuaries are subject to amendments provoked by anthropogenic activities. The contamination by metals in estuarine environments is of paramount importance, since these cannot be degraded and, therefore, accumulate in sediments promoting certain toxicity to benthic organisms and humans. This risk is directly linked to the availability and mobility of metals in sediments. Although Cd, Cr, Cu, Pb, Ni and Zn are found at trace levels in the environment, several studies have been made on the basis of their toxic potential. The aim of this study is to determine the distribution and fractionation of trace metals in sediments of mangrove Paciência river, both on the surface and in the depth profile and to estimate the risk of these elements to aquatic life. Metal Fractionation in mangrove sediment (surface and depth profile) of Paciência river in Maranhão Island was conducted using the method of sequential extraction protocol by the European Commission. The metal concentrations were determined using inductively coupled plasma optical emission spectrometry technique (ICP-OES). The mobility of metals (sum of the three most mobile fractions F1, F2 and F3) had values approximately 80 %, suggesting that the impact of human activities. The results showed that the total concentration levels of metals were below TEL (*Threshold effect level*), with the exception of Pb, whose values provide risk to aquatic life. The redox potential (Eh) decreased with depth (-110 mV at the surface to -360 mV at the bottom), and showed high correlation with Fe in fraction F2 ($r^2 = 0,89$). Other parameters studied showed no increasing or decreasing along the depth behavior, indicating that other variables may be affecting the distribution and dynamics of metals in sediment.

Keywords: Fractionation; estuary; metals.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 - Fontes antropogênicas de elementos traço.....	26
Quadro 2 - Protocolo BCR da extração química sequencial de metais para 1 g de sedimento.....	51
Quadro 3 - Cálculo de percentagem do Pb na amostra de 5 cm de profundidade do estuário manguezal do rio Paciência.....	83
Figura 1 - Mapa da ilha do Maranhão mostrando os quatro municípios integrante.....	42
Figura 2 - Mapa da localização da bacia do rio Paciência.....	43
Figura 3 - Draga de profundidade tipo pistão.....	44
Figura 4 - Draga de superfície tipo Eckam.....	44
Figura 5 - Pontos de amostragem de sedimento ao longo da bacia do rio Paciência.....	45
Figura 6 - Secagem das amostras em liofilizador.....	47
Figura 7 - Amostras peneiradas em um crivo de 2 mm e peneiramento da amostra liofilizada.....	48
Figura 8 - Amostras embaladas a vácuo e peneiradas em crivo de 63 mm.....	48
Figura 9 - Análises de pH e Eh <i>in situ</i> no local da coleta.....	49
Figura 10 - Escala do potencial redox em sedimentos.....	55
Figura 11 - Extração sequencial do Pb, Zn e Cr em sedimentos dos pontos P1 a P3.....	63
Figura 12 - Extração sequencial do Fe e Mn em sedimentos nos pontos P1 a P3.....	64
Figura 13 - Mobilidade dos metais Cr, Pb e Zn nos pontos P1 a P6 no estuário do rio Paciência.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de referência de toxicidade de metais em sedimentos da agência ambiental canadense (TEL E PEL) ¹	23
Tabela 2 - Parâmetros físicos e químicos das amostras superficiais de sedimentos de manguezais.....	54
Tabela 3 - Parâmetros físicos e químicos das amostras de profundidade (0 - 50 cm) dos sedimentos de manguezais.....	57
Tabela 4 - Resultado da análise do Material de Referência Certificado BCR 701 (média ± desvio padrão, n = 3).....	60
Tabela 5 - Recuperação dos metais do Material de Referência Certificado BCR 701 pela a extração sequencial BCR.....	60
Tabela 6 - Concentração dos metais nas amostras superficiais dos sedimentos do estuário do rio Paciência, ilha do Maranhão.....	61
Tabela 8 - Percentagem dos metais nos extratos das frações do protocolo BCR aplicado aos sedimentos do perfil de profundidade do estuário do rio Paciência, ilha do Maranhão.....	81
Tabela 9 - Percentagem dos metais nos pontos de amostragem superficiais dos sedimentos do estuário do rio Paciência, ilha do Maranhão.....	82

1. TEL (nível abaixo do qual raramente se observa efeito adverso à biota) e PEL (nível acima do qual provavelmente se observa efeito adverso à biota).

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BCR	<i>Comunnity Bureau of Reference</i>
BCR 701	<i>Certified Reference Materials</i>
CCME	<i>Canadian Council of Ministers of the Environment</i>
CTC	Capacidade de troca catiônica
Eh	Potencial redox
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FM	Fator de mobilidade
ICP-OES	Espectrometria de emissão ótica com Plasma Indutivamente Acoplado
IMESC	Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos e Cartográficos
MO	Matéria orgânica
nd	Não detectado
PEL	<i>Probable Effect Level</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
Sednet	Rede Europeia de Pesquisa em Sedimento
SQGs	<i>Sediment quality guidelines</i>
STM	<i>Standards, Measurements and Testing Programme</i>
TEL	<i>Threshold Effect Concentration</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

mg.kg^{-1}	Miligramo por kilogramo
mV	milivolts
$\text{cmol}_c/\text{kg}^{-1}$	Centimol de carga por kilogramo
mmolc	Milimol de carga

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1 Manguezal	19
2.2 Sedimento	20
2.2.1 Sedimento de manguezal.....	21
2.2.2 Importância ambiental do sedimento.....	21
2.3 Qualidade dos sedimentos	22
2.4 Metais	23
2.5 Metais em sedimentos de manguezais	24
2.6 Toxicidade dos metais	25
2.7 Metais estudados	26
2.7.1 Cádmio.....	27
2.7.2 Cromo.....	27
2.7.3 Cobre.....	28
2.7.4 Níquel.....	29
2.7.5 Chumbo.....	30
2.7.6 Zinco.....	31
2.7.7 Ferro.....	31
2.7.8 Manganês.....	32
2.8 Biogeoquímica de metais em sedimentos de manguezais	33
2.9 Fracionamento seletivo de metais	35
2.9.1 Extração sequencial padronizado BCR.....	36
3 OBJETIVOS	39
3.1 Objetivo Geral	39
3.2 Objetivos Específicos	39
4 PARTE EXPERIMENTAL	41
4.1 Área de Estudo	41
4.1.1 Ilha do Maranhão.....	41
4.1.2 Bacia hidrográfica do rio Paciência.....	42
4.2 Coleta das amostras de sedimento	43
4.3 Amostragem e pontos de coleta do sedimento	45
4.3.1 Ponto P1 – amostra de profundidade.....	46
4.3.2 Ponto P2 – amostra de profundidade.....	46
4.3.3 Ponto P3 – amostra de profundidade.....	46
4.3.4 Ponto P4 – amostra de superfície.....	46
4.3.5 Pontos P5 e P6 – amostras de superfície.....	46
4.4 Controle de Qualidade	46
4.5 Tratamento das amostras	47
4.6 Procedimentos experimentais	49
4.6.1 Determinação dos parâmetros físicos e químicos dos sedimentos de manguezal.....	49
4.6.1.1 <i>pH e potencial redox (Eh)</i>	49
4.6.1.2 <i>Capacidade de troca catiônica (CTC)</i>	49
4.6.1.3 <i>Matéria orgânica (MO)</i>	50
4.6.2 Extração sequencial de metais pelo método BCR.....	51

4.6.3 Determinação da mobilidade dos metais.....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 Caracterização física e química dos sedimentos de manguezais.....	54
5.1.1 Parâmetros físicos e químicos nas amostras superficiais de sedimentos de manguezais.....	54
5.1.2 Parâmetros físicos e químicos das amostras de profundidade de sedimentos de manguezais.....	56
5.1.3 Relação dos parâmetros físicos e químicos com a biogeoquímica dos metais em sedimentos de manguezais.....	57
5.1.3.1 <i>pH</i>	57
5.1.3.2 <i>Potencial redox (Eh)</i>	58
5.1.3.3 <i>Capacidade de troca catiônica (CTC)</i>	58
5.1.3.4 <i>Matéria orgânica (MO)</i>	59
5.2 Desempenho e controle de qualidade do método BCR.....	59
5.3 Concentração de metais e comparação com valores-guias de qualidade.....	60
5.4 Fracionamento seletivo de metais.....	61
5.4.1 Extração sequencial dos metais Pb, Zn e Cr.....	61
5.4.2 Extração sequencial dos metais Fe e Mn.....	64
5.5 Mobilidade dos metais nos sedimentos de manguezais.....	65
6 CONCLUSÃO	68
6.1 Perspectiva.....	69
REFERÊNCIAS.....	71
GLOSSÁRIO.....	78
APÊNDICE A – Percentagem dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn das amostras de perfil de profundidade dos pontos P1, P2 e P3 do estuário do rio Paciência.....	81
APÊNDICE B – Percentagem dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn das amostras superficiais dos pontos P4, P5 e P6 do estuário do rio Paciência.....	82
APÊNDICE C – Exemplo do cálculo de percentagem dos metais no sedimento estuarino manguezal do rio Paciência, ilha do Maranhão.....	83

INTRODUÇÃO

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

Os metais são elementos químicos que ocorrem na natureza em pequenas concentrações e são disseminados pelos processos naturais das rochas primárias através dos diferentes compartimentos ambientais, como o solo, atmosfera, águas subterrâneas, águas superficiais e sedimentos. A importância de se estudar os metais ambientalmente, está relacionado à sua toxicidade potencial, embora alguns desses sejam essenciais para a vida, tais como: Zn, Cr e Cu (OYEYIOLA; OLAYINKA; ALO, 2011).

O sedimento é formado pela deposição contínua de partículas produzidas na coluna de água (autóctones) e partículas provenientes da bacia de drenagem (alóctones). É parte integrante e dinâmica das bacias hidrográficas, e pode atuar como depósito de inúmeros poluentes químicos (PEREIRA et al., 2007). Pode sofrer acúmulo expressivo de metais devido à sua associação aos óxidos de ferro e manganês, argilas ou matéria orgânica, entre outros componentes. Em função das mudanças físicas e químicas do ambiente, metais podem ser liberados na água intersticial e alcançar à biota aquática, onde eles podem sofrer bioacumulação (MARCHAND; ALLENBACH; VERGES, 2011). O manguezal é caracterizado por ser úmido, salino, lodoso, pobre em oxigênio e rico em matéria orgânica em decomposição. Desse modo, sedimentos de manguezais são favoráveis para as condições redutoras e anóxicas, em que os metais podem ser imobilizados como sulfetos, complexados à matéria orgânica, associados aos óxidos de Fe, Al e Mn e adsorvidos aos argilominerais (ANDRADE et al., 2012). Os metais encontrados em níveis traço no ambiente e que tem relevância toxicológica são: Zn, Pb, Cu, Ni, Cd e Cr. Além das fontes naturais, esses elementos são oriundos de atividades antropogênicas tais como: despejo e carregamento de detritos urbanos e industriais, extração de materiais, desenvolvimento dinâmico da urbanização entre outros (OLIVEIRA; CRUZ; QUEIROZ, 2009).

A biogeoquímica desses metais é bastante complexa e envolve inúmeras espécies químicas que exercem diferentes efeitos nos diversos ecossistemas e na biota. A disponibilidade e mobilidade dos metais nos solos e sedimentos são diretamente relacionadas às formas físicas e químicas de retenção, que são controladas por reações químicas, processos físicos e biológicos que dependem do pH, capacidade de troca catiônica (CTC), constituição mineralógica e das características dos solos e sedimentos. Sedimentos de manguezais desempenham um relevante papel na distribuição de nutrientes, e seus aspectos biogeoquímicos são considerados como transformadores de matéria orgânica em nutrientes e,

devido às inundações periódicas pelas marés, trocam o seu material com águas costeiras (OLIVEIRA; MARINS, 2011).

A vegetação apresenta uma função significativa na circulação dos elementos químicos, e diversos estudos têm apontado essa como eficiente barreira biogeoquímica no transporte de metais potencialmente tóxicos, acumulando-os e imobilizando-os no sedimento como, por exemplo, Fe, Zn e Pb e evitando a exportação destes para áreas costeiras (PASSOS, 2011). As técnicas de extração sequencial são comumente usadas para o fracionamento de metais em solos, sedimentos e outras matrizes ambientais e buscam avaliar o potencial de mobilidade e disponibilidade (ANDRADE et al., 2012). Os metais contidos em material sólido são fracionados em formas geoquímicas específicas, e podem ser seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados. Cada fração apresenta um conjunto de reagentes que deve reagir especificamente na forma geoquímica para o qual foi escolhido. Diversos métodos de extração sequencial têm sido propostos, contudo, a complexidade e o número de frações solubilizadas podem variar, dependendo do procedimento (CHITOLINA et al., 2012).

Devido à diversidade de procedimentos existentes e à ausência de uniformidade, nos diferentes protocolos adotados pelos inúmeros estudos, a *European Commission* inseriu o primeiro procedimento padrão de extração química sequencial desenvolvida por *Standards, Measurements and Testing Programme* – protocolo BCR, que propôs a padronização desses procedimentos em solos e sedimentos, facilitando assim a comparação dos resultados. Este esquema consiste em três frações, trocável/ácido solúvel (F1), reduzível (F2) e oxidável (F3). Além dessas três, a fração residual, que consiste na digestão com água régia (F4), tem sido amplamente utilizado na literatura (RAURET et al., 1999; ONOFRE et al., 2007).

As frações geoquímicas são úteis para se avaliar com quais constituintes da matriz do sedimento os metais estão associados e a capacidade de serem disponibilizados para água intersticial. Adicionalmente, os metais dessas quatro frações formam o estoque total de metais disponíveis e podem servir como guia para avaliar o risco dos mesmos para a vida aquática. Um desses critérios foi desenvolvido pela *Canadian Council of Ministers of the Environment*, o qual é expresso pelo TEL (*threshold effect level*), nível abaixo do qual raramente se observa efeito adverso à biota, e PEL (*probable effect level*), nível acima do qual provavelmente se observa efeito adverso à biota (CCME, 1995). Em vista do que foi mencionado e considerando o desenfreado crescimento populacional de São Luís - MA, este trabalho apresenta a distribuição e o fracionamento de metais traço nos sedimentos de manguezal do rio Paciência tanto da superfície quanto da profundidade avaliando os riscos à vida aquática.

REVISÃO DA LITERATURA

Capítulo 2

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Manguezal

É um ecossistema costeiro com formações típicas dos litorais, que se desenvolve em áreas abrigadas como estuários, baías e lagunas, e se encontra nas regiões tropicais e subtropicais. Desenvolve-se a partir do encontro das águas doce e salgada e em local semiabrigado da ação das ondas, mas aberto para receber a água do mar. É um ambiente que sofre influência direta do regime das marés, principal mecanismo de penetração das águas salinas neste ecossistema (MARCHAND; ALLENBACH; VERGES, 2011).

O manguezal é rico em biodiversidade, garantindo abrigo, alimento e proteção para a reprodução de inúmeras espécies marinhas e terrestres, devido ao acúmulo de material orgânico, característica importante desse ambiente (ANDRADE et al., 2012). O manguezal possui grande importância ambiental: protege a linha de costa contra enchentes; são sistemas abertos com troca de energia entre estuários, rios e marés; é importante fonte de nutrientes e também, importante fonte de alimentação para a população humana e retém poluentes atuando como filtros naturais (NETO, 2007).

Os manguezais são ecossistemas específicos intertidais, cobrindo entre 160.000 e 200.000 km² ao longo de mais de 70 % das linhas costeiras, alcançando a melhor faixa de desenvolvimento no globo, entre os trópicos de Câncer e Capricórnio, estando presente em países de clima tropical e subtropical (FAO, 2003). No Brasil, os manguezais estão protegidos pela Legislação Brasileira, pelo o Decreto 89.336 de 31 de Abril de 1984 e pelas Resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). E se encontra distribuído desde o estado do Amapá até Santa Catarina, estando em maior parcela nos estados do Amapá, Pará e Maranhão que estão inseridos na Amazônia Legal Brasileira, por compor a maior reserva mundial deste ecossistema (50 %) (IMESC, 2011; RAMOS, 2002).

No Maranhão, os manguezais se encontram sobre a costa como franjas, atrás das praias, cordões litorâneos e ou margeando rios e igarapés e apresenta uma área de 40 % em relação ao manguezal brasileiro, com predomínio dos mangues vermelho (*Rhizophora Mangle*) e seriba (*Avicennia Schaueriana*). Estudos realizados pela Secretaria Estadual de Meio Ambiente em 1993, revelaram nesta época, uma área de aproximadamente 158 km² de manguezal distribuídos entre os municípios de São Luís (56 %); São José de Ribamar (16 %); Paço do Lumiar (10 %) e Raposa (17 %) (IMESC, 2011).

2.2 Sedimento

Termo originário do latim, *sed*, que significa sentar, deposição (TEIXEIRA et al., 2009). São partículas derivadas da fragmentação das rochas, por processos físicos ou químicos, e que são transportadas pela água ou pelo vento do lugar de origem aos locais de deposição, como rios, lagos e oceanos (BAIRD, 2002). A Rede Europeia de Pesquisa em Sedimento - Sednet define o sedimento como um material formado por partículas sólidas que compreende partículas minerais, compostos orgânicos em diversos estágios de decomposição, fragmentos de rocha, carbonatos e compostos precipitados de ferro, manganês e alumínio, metais e outros elementos associados que são carregadas por agentes geológicos atuando como componente principal de uma matriz suscetível ao transporte através da água, possuindo valor socioeconômico e ecológico (SEDNET, 2007).

O sedimento é constituído basicamente por: água intersticial que preenche os espaços entre as partículas; material inorgânico, rochas, fragmentos de conchas e grãos resultantes da erosão natural do material da crosta terrestre; material orgânico componente importante por conta da característica de sorção e biodisponibilidade de muitos contaminantes e de material de origem antrópica (resíduos sólidos, efluentes domésticos e industriais, pesticidas, processo de mineração e de poluição atmosférica) (BOSTELMANN, 2006).

Os compostos encontrados em sedimentos podem ser orgânicos, como inseticidas e herbicidas, ou inorgânicos, como os metais, e estão constituídos por diferentes substratos geoquímicos dos quais os mais importantes são aqueles que detêm a capacidade de reter e concentrar elementos-traço. Esses substratos possuem alta superfície específica e alta capacidade de troca catiônica e são termodinamicamente instáveis, sendo constituídos por substâncias amorfas ou pouco cristalinas (NEMATİ et al., 2011).

Os sedimentos de fundo desempenham o papel mais importante no esquema de poluição de ambientes aquáticos. Eles refletem a quantidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais. Os fenômenos de acúmulo e de redistribuição de espécies os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois registram, em caráter mais permanente, os efeitos de contaminação (BEVILACQUA et al., 2009). Além disso, a constante deposição do material particulado no sedimento gera um testemunho, onde as variações ocorridas no corpo de água ficam registradas durante a passagem do tempo (U.S.EPA, 2001).

2.2.1 Sedimento de manguezal

No sedimento de manguezal, os teores de nutrientes geralmente variam ao longo da zona intertidal. As variações são atribuídas, principalmente, à frequência de inundação pelas marés e ao grau de saturação do sedimento, que influencia o potencial redox e pode afetar a forma e a disponibilidade de elementos químicos como Cu, Fe e Zn (OLIVEIRA, 2009).

O manguezal, por ser um ambiente efetivamente protegido contra ondas e correntes fortes, inundado por água salobra, permite a deposição de argilas, silte e outros detritos, e constitui uma ótima superfície para o transporte de metais, cuja precipitação é favorecida pelo pH alto e pela disponibilidade de sulfetos, devido às condições de redução na camada superficial do sedimento, por isso, são tipicamente redutores e agem como sumidouros ou aprisionadores de metais (LIMA; TOGNELLA, 2012).

Muitos estudos indicam que sedimentos finos, ricos em matéria orgânica, acumulados em condições redutoras e anóxicas, podem reduzir os efeitos deletérios potenciais dos metais aos seres vivos, uma vez que dificultam a sua remobilização e disponibilidade (POLLETO; CASTILHO, 2008).

2.2.2 Importância ambiental do sedimento

O sedimento apresenta grande valor ecológico, pois abriga diferentes formas de vida, fornecendo habitat, alimentos, local para reprodução e criação de várias espécies, e é parte essencial e integral do ecossistema aquático. Ao mesmo tempo, é um local que pode atuar como depósito de inúmeros poluentes os quais podem ser disponibilizados para a coluna d'água, atingindo a biota aquática e o ser humano (FAGNANI et al., 2011). Reflete todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático desempenhando um papel de destaque na dinâmica funcional do meio, participando de processos internos que incluem a sedimentação, ciclagem de nutrientes e decomposição da matéria orgânica, podendo ainda armazenar informações sobre as formas e uso da bacia de drenagem (PEREIRA et al., 2007). O acúmulo e a redistribuição de espécies no sedimento o qualifica como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação. Dependendo das características físicas e químicas do ambiente, contaminantes e nutrientes que podem se associarem a certas partículas, esses podem sofrer transformações originando formas mais ou menos tóxicas ou migrar para a coluna d'água (AGUIAR, 2005).

Estudos para avaliar a qualidade dos ecossistemas aquáticos têm dado ênfase cada vez maior aos sedimentos, uma vez que podem apresentar elevados níveis de poluentes, resultantes de prática de deposição de resíduos ou efluentes líquidos, tanto no passado como no presente, obtendo informações úteis para o diagnóstico e o gerenciamento ambiental (ZAGATTO, 2006).

2.3 Qualidade dos sedimentos

A qualidade do sedimento é representada em função das concentrações de contaminantes, com vistas à proteção a vida aquática. Como os sedimentos têm a capacidade de reter contaminantes e apresentar riscos para os organismos que vivem sob ou estão em contato direto com este compartimento, valores-guias de qualidade de sedimentos foram propostos para avaliar os riscos de contaminação nesse ambiente (CCME, 1995; POLLETO, 2008).

Valores-guias, critérios e valores orientadores de qualidade de sedimentos – SQGs (*sediment quality guidelines*) são valores numéricos que sintetizam informações sobre os níveis de concentração de poluentes no sedimento e o efeito adverso à biota. Com base na concentração total do contaminante no sedimento bruto disponível é possível utilizar critérios e valores-guias para uma avaliação preliminar do risco à vida aquática. Um desses critérios foi desenvolvido pela *Canadian Council of Ministers of the Environment*, o qual é expresso pelo TEL e PEL (CCME, 1995).

Na legislação brasileira, não existem critérios estabelecidos para avaliar a qualidade dos sedimentos, no entanto a CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo e a Resolução CONAMA Nº 344/04, que dispõe sobre a avaliação do material a ser dragado em Águas Jurisdicionais Brasileiras, adotaram os valores orientadores para alguns contaminantes tendo como referência as publicações Canadenses TEL/PEL e Norte Americana para classificar e regulamentar a disposição de sedimentos dragados (PEREIRA et al., 2007).

Os Valores-Guias empíricos, desenvolvidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME), também conhecido como valores-guias de causa e efeito, foram determinados com base em amplos bancos de dados de agências governamentais do Canadá e EUA, relacionando concentrações químicas de metais e outros compostos tóxicos a múltiplos testes de toxicidade em organismos, com uso de sedimentos naturais e enriquecidos em

laboratório para gerar um limite teórico abaixo dos quais os organismos estariam protegidos (BARROS, 2010).

Em vista disso, foi estabelecido que o menor limite TEL (*Threshold Effect Concentration*), representa o nível abaixo do qual raramente se observa efeito adverso à biota, e o maior limite PEL (*probable effect level*), representa o nível acima do qual provavelmente se observa efeito adverso à biota (PEREIRA et al., 2007). Na Tabela 1 são apresentados os valores orientadores canadenses para a qualidade de sedimentos desenvolvidos pelo CCME.

Tabela 1 - Valores de referência de toxicidade de metais em sedimentos da agência ambiental canadense (TEL E PEL)

Sedimentos (mg.kg ⁻¹ – base seca)				
Metais	TEL*	PEL*	TEL**	PEL**
Cd	0.6	3.5	0.68	4.21
Cr	37.3	90	52.3	160
Cu	35.7	197	18.7	108
Ni	18	36	15.9	42.8
Pb	35	91.3	30.2	112
Zn	123	315	124	271

Fonte: CCME, 1995.

Nota: *(água doce) **(água salgada).

2.4 Metais

A crosta terrestre é formada por minerais que são fontes primárias de metais para o ambiente, que ocorrem como constituintes de minerais primários nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Os elementos que constituem os minerais da crosta terrestre são, em quase sua totalidade, formados pelos O, Si, e P. Os demais elementos, pela sua pequena participação, ocorrem na natureza em pequenas concentrações (OLIVEIRA, 2011).

Os metais apresentam características únicas que os diferem das demais substâncias: eles são sólidos à temperatura ambiente (25°C) e apresentam cor prateada. Mas existem exceções como o cobre (Cu) e o ouro (Au) que apresentam coloração vermelha e dourada respectivamente, e o Mercúrio (Hg) é o único metal encontrado na natureza no estado líquido. No que se refere às combinações, apresentam forte tendência a não formar compostos entre si, mas têm afinidade por elementos não metálicos como o oxigênio e o enxofre, com os quais formam, respectivamente, óxidos e sulfetos (AGUIAR, 2005).

Os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns metais, incluindo cobalto, cobre, manganês, molibdênio, vanádio, estrôncio, e zinco, para a realização

de funções vitais no organismo. Outros, como o mercúrio, chumbo e cádmio, entretanto não tem função biológica conhecida e são geralmente tóxicos a uma grande variedade de seres vivos.

Mesmo aqueles elementos com função biológica definida, podem, quando em grandes concentrações, apresentar alta toxicidade aos organismos vivos. Quando os metais são lançados como resíduos industriais, na água, no ar, no solo ou sedimento, esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais das proximidades, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar (OLIVEIRA, 2011).

2.5 Metais em sedimentos de manguezais

Os sedimentos aquáticos consistem de várias fases geoquímicas que agem como reservatório de metais. Estas fases incluem carbonatos, sulfetos, matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês, e argilas. Os metais apresentam-se em níveis traços no ambiente, mas níveis elevados podem ocorrer em sedimentos que estão associados, principalmente, às atividades antrópicas. Estão distribuídos nos sedimentos como íons solúveis, complexos inorgânicos e orgânicos solúveis, íons facilmente trocáveis, precipitados de hidróxidos de metais, precipitados de oxi-hidróxidos de manganês com ferro coloidal, complexos orgânicos insolúveis, sulfetos insolúveis e formas residuais (PASSOS, 2011).

Quando estes compartimentos ambientais não sofrem ação antrópica, os metais traços estão principalmente ligados aos silicatos e aos minerais primários e, portanto, com baixo grau de mobilidade. Já aqueles elementos químicos incorporados, a partir de atividades antrópicas, apresentam maior mobilidade e estão ligados a outras fases do sedimento, como carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos (OLIVEIRA, 2011).

Os metais distribuem-se amplamente nos sistemas aquáticos e úmidos, e estão em solução, compõem os minerais, ou ainda estão adsorvidos a partículas orgânicas e inorgânicas, podendo acumular-se diretamente nos sedimentos de fundo ou entrar na teia alimentar através de organismos filtradores e detritívoros (ONOFRE et al., 2007).

Como os metais não são permanentemente fixados pelos sedimentos, eles podem ser redispersos à coluna d'água por alterações ambientais e de vários fatores físicos, químicos e biológicos que afetam o meio, tais como; pH, condições de oxirredução, salinidade, superfície específica, atividade microbiana, entre outros (MELO et al., 2012).

2.6 Toxicidade dos metais

Concentrações elevadas de metais tem sido alvo de preocupação, por serem não degradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos mesmo com a eliminação das fontes antropogênicas de emissão. Nos últimos anos, aumentaram-se os estudos sobre metais presentes em sedimentos, não mais como um reservatório ou ambiente de deposição de espécies químicas, mas como um compartimento aquático ativo que desempenha um papel fundamental na redistribuição dessas espécies à biota aquática (HORTELLANI; SARKIS, 2008).

Os metais, diferente dos poluentes orgânicos, não sofre degradação, portanto, persistem no ambiente onde podem sofrer bioacumulação, e no caso do Hg biomagnificação, e se acumula nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade. Sua presença nos sedimentos pode representar toxicidade aguda ou crônica para os organismos bentônicos (BAIRD, 2002). Estudos de pesquisa revelaram que os efeitos da toxicidade dos metais podem reduzir ou até mesmo eliminar espécies de importância comercial ou ecológica, nos corpos d'água e afetar toda a cadeia alimentar aquática. Além disso, os poluentes presentes nos sedimentos podem causar riscos à saúde dos seres humanos (U.S. EPA, 2001).

A toxicidade dos metais está diretamente relacionada com a biodisponibilidade dos mesmos para os organismos bênticos e para coluna d'água, e essa biodisponibilidade varia em função das condições físicas e químicas do meio. Uma avaliação do impacto dos metais, na biota aquática, não é uma tarefa simples e diferentes abordagens podem ser utilizadas (PADIAL, 2008).

Os poluentes em sedimento têm diversas origens, principalmente antropogênicas e quando o sedimento sofre algum tipo de perturbação, esses poluentes podem ser disponibilizados para coluna d'água e os organismos bênticos podem ser expostos aos mesmos. A crescente atividade antrópica tem aumentado em muito a contaminação dos ecossistemas, comprometendo a qualidade ambiental dos mesmos, e são responsáveis pelo aumento da concentração de metais em inúmeros ecossistemas. Essas fontes antropogênicas podem ser pontuais, como os efluentes urbanos e industriais, ou difusos, oriundos da drenagem urbana ou agrícola (MELO et al., 2012). A presença de metais em atividades antrópicas lançados no meio ambiente estão apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Fontes antropogênicas de metais traço

Fontes	Metais
Efluentes urbanos	Cd, Cr, Cu, Pb, Zn e Ni
Queima de combustíveis fósseis	Cu, Zn e Pb
Indústria de ferro e aço	Cr, Ni e Zn
Depósitos de rejeitos das indústrias recicladoras de chumbo.	Zn e Pb
Fertilizantes	Cu, Fe, Ni e Zn

Fonte: Ribeiro et al., 2008.

Assim, os sedimentos são reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação dos sistemas aquáticos, já que seus compartimentos podem liberar contaminantes como consequência das trocas ambientais ou das condições físicas e químicas do sistema, afetando a qualidade da água e originando bioacumulação e transferência na cadeia trófica. Além disso, os constituintes do sedimento podem degradar-se ou reagir com outros, formando formas solúveis ou potencialmente mais tóxicas (WASSERMAN, J. C.; WASSERMAN, A. A., 2008).

2.7 Metais estudados

Os metais em nível traço são os elementos estudados neste trabalho, pois estão entre os contaminantes ambientais mais comuns e seu comportamento em diversos compartimentos ambientais merece destaque, por serem não degradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos e, portanto, representam ameaça potencial à biodiversidade bem como aos ecossistemas (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006).

Os metais encontrados em vários ambientes e, que, atualmente, estão sendo associados às partículas de sedimentos, apresentando relevância toxicológica são: cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco. Além das fontes naturais, esses elementos são oriundos de atividades antropogênicas tais como: despejo e carregamento de detritos urbanos e industriais, extração de materiais, desenvolvimento dinâmico da urbanização, entre outros (OLIVEIRA, 2009). Dentro do exposto, foram estudados os metais traço: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, e foram analisados também o Fe e Mn.

2.7.1 Cádmio

Elemento vestigial da crosta terrestre e está presente em muitos minerais sulfetados. Os minerais típicos do cádmio são a greenockite (CdS), a octavite (CdCO₃), entre outros. As associações naturais desse metal são com o zinco, em todo o tipo de ocorrências, e em depósitos do tipo *Mississippi Valley* (Zn-Cd-Pb-Ba-F). Durante o intemperismo, o cádmio entra facilmente em solução como Cd²⁺, íons complexos (CdCl⁺, CdOH⁺, CdHCO₃⁺) e quelatos orgânicos (MINEROPAR, 2005).

As propriedades físicas e químicas do cádmio são bastante semelhantes as do zinco, por esta razão é muito comum encontrá-lo, relativamente em baixas concentrações e associado aos minerais de zinco. É bioacumulativo e persistente no meio ambiente, e sua mobilidade em média é em ambientes oxidantes, sendo muito baixa em ambientes redutores e depende de fatores ambientais como modificações no pH, salinidade e potencial redox. É muito solúvel em pH baixo, e suas principais barreiras geoquímicas devem-se à formação de quelatos com os ácidos húmicos e à sua adsorção pelas argilas (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2003).

O cádmio é essencial para alguns animais, mas em teores baixos, já em teores elevados é um elemento tóxico e considerado carcinogênico para humanos, pois produz efeitos genotóxicos nas células eucarióticas. As plantas acumulam o cádmio através das raízes e muitos legumes (VAZ; LIMA, 2003).

Os principais usos do cádmio são nos cromados e niquelados, nas baterias de Ni-Cd, nas ligas, nas soldas, na indústria do plástico, entre outros. É obtido essencialmente como subproduto dos minérios de Zn-Cu-Pb. As principais fontes ambientais deste elemento são a combustão de carvão mineral; a fundição de zinco, cobre e chumbo; os moinhos de ferro; os cromados e niquelados; os fertilizantes; os pneus; as lamas de efluentes e a incineração de resíduos (REZENDE, 2009).

2.7.2 Cromo

O cromo é um elemento geralmente abundante na crosta terrestre. Os minerais típicos do cromo são a cromite (FeCr₂O₄) e a crocoite (PbCrO₄). As associações naturais do cromo são com os elementos do grupo platina (Cr-Cu-Ni-Co). Na maioria dos ambientes as anomalias associadas a depósitos de cromite são definidas por grãos residuais ou detríticos deste mineral, quer nos solos quer nos sedimentos (MINEROPAR, 2005).

A mobilidade do cromo é muito baixa em todo o tipo de ambientes (oxidantes, redutores, ácidos, neutros ou alcalinos) e está relacionada ao seu estado de oxidação. O íon cromo Cr^{3+} é uma espécie estável no solo, entretanto, a presença de óxidos de manganês e matéria orgânica pode alterar a disponibilidade e a mobilidade deste elemento. Os óxidos de manganês podem favorecer a oxidação de Cr^{3+} a Cr^{6+} , enquanto que a matéria orgânica e/ou pH ácidos podem provocar a redução de Cr^{6+} a Cr^{3+} . A espécie Cr^{6+} apresenta alta mobilidade devido a sua maior solubilidade (MATOS et al., 2008).

O cromo é um elemento essencial para alguns organismos. Sob a forma Cr^{3+} é considerado relativamente inofensivo, mas sob a forma Cr^{6+} é altamente tóxico, e alguns compostos são cancerígenos (REZENDE, 2009). Os seus principais usos são nas ligas, no aço inoxidável, na cromagem, nos corantes, na cerâmica, na tinturaria, nos curtumes, nos vernizes de madeira, nos tijolos refratários e nas fitas magnéticas. As principais fontes ambientais deste elemento são as poeiras geogénicas, a meteorização das rochas, a indústria química, a fundição de aço, a eletrometalurgia, a combustão de gás natural, o petróleo e o carvão, a incineração de resíduos, alguns fertilizantes, entre outras (PADIAL, 2008).

2.7.3 Cobre

O cobre é um elemento vestigial da crosta terrestre, sendo um metal de transição. Os minerais típicos do cobre são a calcopirite (CuFeS_2), a malaquite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), a tetraedrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), entre outros. De todas estas ocorrências, é na calcopirite que o cobre ocorre em maior quantidade. As associações naturais do cobre são os depósitos ultrabásicos de platina (Ni-Cu-Pt-Cr), os depósitos de sulfetos maciços (Cu-Pb-Zn-Cd-Ag-Fe-As-Sb), os depósitos do tipo pórfiro cupríferos (Cu-Mo-Re-Fe), os depósitos de cobre em xistos (Ag-Zn-Pb-Mo-Co) (MINEROPAR, 2005).

A mobilidade do cobre é média sob condições de oxidação, elevada em meio ácido, muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor e é muito dependente do carbono orgânico, sendo particularmente estável a pH entre 5 e 6. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a presença de sulfuretos, o aumento de pH e a adsorção (MATOS, et.al., 2008). Em sedimentos, o cobre liga-se primariamente à matéria orgânica, a menos que este componente seja escasso no sedimento; e sua disponibilidade é influenciada pela presença de sulfetos que são um fator chave no controle de toxicidade de diversos metais (PADIAL, 2008).

O cobre é um elemento essencial para todos os organismos, componente de diversas metaloenzimas e de outras proteínas, quando usado em doses elevadas é potencialmente tóxico. As plantas podem acumular grandes quantidades de cobre e quando fazem parte da cadeia alimentar do homem podem apresentar graves riscos para a saúde pública (NOALE, 2007).

O uso do cobre é conhecido na manufatura de artefatos desde as mais antigas civilizações. Os seus principais usos são na indústria eléctrica (fios eléctricos), nas canalizações, nos corantes, nas ligas, nas moedas, nos bactericidas, nos fungicidas, nos inseticidas, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são, entre outras, a exploração e fundição de cobre, a fundição de aço, a indústria de plástico, as poeiras geogénicas, a meteorização das rochas e o tratamento de efluentes (principalmente os provenientes da suinicultura) (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2003).

2.7.4 Níquel

É o vigésimo segundo elemento mais abundante em peso na crosta terrestre. Minérios de níquel de importância económica incluem sulfeto, geralmente misturados com sulfetos de Fe ou Cu, e depósitos aluviais de silicatos e óxidos/hidróxidos. Os minerais típicos do níquel são a niquelite (NiAs), a garnierite ((Ni,Mg)₃Si₂O₅(OH)₄), a pentlandite ((Fe, Ni)₉S₈), entre outros. As associações naturais do níquel são os depósitos de sulfuretos maciços (Ni-Co-Fe-Cu-Ag-Se-Te-As-S), os filões lenticulares de sulfuretos (Ni-Co-Fe-Cu-S), os depósitos de urânio (U-Cu-Ag-Co-Ni-As-V-Se-Au-Mo), os depósitos lateríticos residuais (Ni-Co-Fe-Mn-Cr) e os nódulos de manganês do fundo marinho (Mn-Ni-Cu-Co) (MINEROPAR, 2005).

A mobilidade do níquel sob condições de oxidação é média, em ambiente ácido é elevada, e muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a presença de sulfuretos, a adsorção e o pH. A maioria dos compostos de níquel é relativamente solúvel a pH inferior a 6,5 mas insolúvel a pH superior a 6,7 (MATOS et al., 2008).

O níquel é um elemento essencial para todos os organismos, embora seja propício a causar alergias, e sua carência em animais provoca retardamento no crescimento. Os compostos de Ni²⁺ são relativamente não tóxicos já outros compostos são extremamente tóxicos ou carcinogénicos (NOALE, 2007). Os principais usos do níquel são as ligas metálicas (com ferro, zinco, manganês, cobalto, titânio, molibdénio, etc.) especialmente no aço inoxidável e nas moedas, na niquelagem, nas baterias, na coloração, nos catalizadores, nas

fitas magnéticas, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são as fundições de Cu-Ni e aço, na indústria química, as refinarias de petróleo, os aterros e incineração de resíduos, as lamas de efluentes, os fertilizantes, o tráfego, a combustão de hidrocarbonetos, a meteorização das rochas, as poeiras geogénicas e o vulcanismo (PADIAL, 2008).

2.7.5 Chumbo

Os minerais típicos do chumbo são a galena (PbS), forma principal de ocorrência natural, a anglesite (PbSO₄), a cerussite (PbCO₃), entre outros. As associações naturais do chumbo são os depósitos de chumbo (Ag-Zn-Cd-Cu-Pb), os depósitos de sulfetos (Ag-Zn-Cd-Cu-Ba-Sr-V-Cr-Mn-Fe-Ga-In-Ta-Ge-Sn-As-Sb-Bi-Se-Hg-Te-Pb), os depósitos do tipo *Mississippi Valley* (Zn-Pb-Cd); com o flúor nos minerais primários de silicatos e com a prata em ocorrências de metais preciosos. O chumbo apresenta-se em dois estados de oxidação: Pb (II) e Pb (IV), sendo os compostos de Pb (II) mais comum (MINEROPAR, 2005).

A mobilidade do chumbo é baixa sob condições de oxidação, em meio ácido e neutro a alcalino, sendo muito baixa em ambiente redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a presença de sulfatos, sulfetos, carbonatos; a adsorção pelos óxidos de Fe-Mn; pela matéria orgânica insolúvel e pH. Pode ser metilado por microrganismos nos sedimentos e o composto volátil resultante, o tetrametil chumbo, Pb(CH₃)₄, é oxidado na coluna d'água ou vai para a atmosfera (OLIVEIRA, 2009).

Não existem evidências de uma função essencial do chumbo no organismo humano, mas apresenta elevado potencial tóxico, sendo considerado carcinogénico e teratogénico. A intoxicação por chumbo geralmente é de origem alimentar ou profissional podendo causar danos irreversíveis ao cérebro de crianças (REZENDE, 2009).

Os seus principais usos são nas baterias, nos agentes antidetonantes (gasolina com chumbo), na indústria do plástico, na indústria do vidro, nas munições, nas ligas especiais, no revestimento de cabos, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são o tráfego (o brometo de chumbo e o cloreto de chumbo são emitidos pelos automóveis que usam combustível com chumbo, sendo esta uma das maiores fontes antropogénicas deste elemento para o ambiente); a fundição de cobre, de chumbo, de zinco e de aço; as fábricas de baterias; as lamas de efluentes; a combustão de carvão; a incineração de resíduos; as poeiras geogénicas; entre outras (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2003).

2.7.6 Zinco

Um dos elementos mais comuns na crosta terrestre, o zinco é encontrado na atmosfera, solo, água e está presente em todos os alimentos. Os minerais típicos do zinco são a blenda (ZnS), a smithsonite (ZnCO₃), a zincite (ZnO), entre outros. As associações naturais do zinco são as ocorrências de metais (Cu-Pb-Zn-Ag-Au-Sb-As-Se), em alguns silicatos (Zn-Mg), as ocorrências do tipo *Mississippi Valley* (Zn-Cd-Pb-Ba-F), as ocorrências vulcanogênicas estratiformes (Zn-Pb-Mn-Ba-Fe), as ocorrências de sulfuretos maciços e em filões (Zn-Pb-Fe-Cu-Ag-Ba-Te), os nódulos do fundo marinho (Mn-Ni-Cu-Co-Zn) e em algumas ocorrências do tipo pórfiro-cupríferos (Cu-Mo-Re-Fe-Au-Ag-Zn). O zinco existe no estado de oxidação 2+ (MINEROPAR, 2005).

A mobilidade do zinco é elevada sob condições de oxidação em meio ácido e muito baixo em ambiente neutro a alcalino e redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são o pH e a adsorção pelas argilas, pelos óxidos de Fe e Mn e pela matéria orgânica. O zinco é considerado um elemento essencial para todos os organismos vivos, desempenhando um papel importante nas atividades enzimáticas, metabolismo de ácidos nucléicos, síntese de proteínas, manutenção da estrutura e função das membranas, atividade hormonal, reprodução e maturidade sexual. Apresenta baixa toxicidade, por isso, não é conhecido em formas tóxicas, ao contrário do cádmio e do mercúrio, que pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica (REZENDE, 2009).

Os seus principais usos são na galvanização, nas ligas, na indústria da borracha, nas baterias, nas tintas, no vidro, no plástico, nos lubrificantes, na indústria farmacêutica, nos pesticidas, nos fungicidas, nos fertilizantes, na construção civil, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são, entre outras, a fundição de zinco, a combustão de carvão, o tráfego, as lamas de efluentes e as poeiras geogênicas (PADIAL, 2008).

2.7.7 Ferro

Um dos elementos principais da crosta terrestre, sendo o segundo metal mais abundante seguido pelo alumínio. Os minerais típicos do ferro são a hematite (Fe₂O₃), a magnetite (Fe₃O₄), a siderite (FeCO₃), a pirite (FeS₂), etc. O ferro está presente em muitos silicatos e sulfetos (Fe-Mg-Mn-V-Ti-Sc-S), em nódulos polimetálicos do fundo marinho (Fe-Mn), entre outros (MINEROPAR, 2005).

A mobilidade do ferro é muito baixa sob condições de oxidação e baixa em ambiente ácido, neutro a alcalino e redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a oxidação; o aumento de pH; a precipitação sob a forma de óxidos, hidróxidos ou oxi-hidróxidos de ferro (OLIVEIRA, 2009).

O ferro é um elemento essencial para todos os seres vivos, cumprindo numerosas e variadas funções no organismo. Em elevada concentração é potencialmente tóxico. Os principais usos do ferro são no aço, na construção civil, na indústria de transportes, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são, entre outras, a meteorização das rochas, as poeiras geogénicas e a indústria do ferro e aço (REZENDE, 2009).

2.7.8 Manganês

O manganês é o décimo segundo elemento mais abundante na crosta terrestre. Não é encontrado naturalmente na sua forma metálica, mas é obtido a partir de vários minerais, e encontra-se na natureza combinada com outros elementos, formando minerais, na sua maioria, óxidos. De um modo geral, eles ocorrem na natureza nas formas de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. Os minerais típicos do manganês são a pirolusita (MnO_2), a psilomelana ($m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), a manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a rodocrosita (MnCO_3), a Jacobsita (MnFe_2O_4), entre outros (MINEROPAR, 2005).

Os óxidos de Mn são compostos fortemente influenciados pelo potencial redox, facultando a essas espécies químicas um alto grau de mobilidade em condições anóxicas, uma vez que os íons deslocados a um novo equilíbrio podem ser lixiviados às camadas inferiores do sedimento ou solubilizadas na coluna d'água. Entretanto, quando retomadas as condições oxigenadas este volta à forma particulada gerando um precipitado de elevada área superficial. O estado de oxidação mais estável para o manganês é +2, e muitos compostos de manganês (II) são conhecidos, tais como o sulfato de manganês (MnSO_4) e o cloreto de manganês (II) (MnCl_2). O estado de oxidação +2 é o estado utilizado por organismos vivos para suas funções essenciais; outros estados costumam ser tóxicos para o corpo humano (REZENDE, 2009).

O manganês é um metal essencial, embora a exposição em seres vivos em níveis elevados possa causar problemas graves. Em comparação com outros metais essenciais, é um dos elementos metálicos menos tóxicos do ponto de vista nutricional, não sendo conhecida toxidez natural em alimentos. Seu principal uso é na fabricação de ligas metálicas no qual é um agente removedor de enxofre e oxigênio e outros usos de seus principais compostos

incluem o dióxido de manganês na confecção de pilhas secas e o permanganato de potássio em laboratório como agente oxidante em várias reações químicas (PADIAL, 2008).

2.8 Biogeoquímica de metais em sedimentos de manguezais

Para compreender os processos que ocorrem na interação dos metais em sedimento, é necessário o conhecimento da biogeoquímica. Que se referem ao estudo multidisciplinar das transformações dos elementos químicos presentes no meio biológico, geológico e químico em um dado ecossistema. O estudo dos processos biogeoquímicos permite prever tendências ao longo prazo que não são susceptíveis em análises rotineiras, além de auxiliar na compreensão dos efeitos nos sistema aquático como um todo (OLIVEIRA; MARINS, 2011).

A complexidade do ambiente estuarino e sua dinâmica física e química devido à mistura de águas doce e salina propicia gradientes verticais e laterais nos parâmetros hidroquímicos, tais como salinidade, temperatura, pH, potencial redox, material particulado em suspensão, concentração de oxigênio dissolvido, etc. (AGUIAR, 2005).

Todos esses processos são fundamentais para a dinâmica estuarina e, em consequência, para os processos de transporte e mistura em seu interior, afetando a distribuição entre as diferentes fases: dissolvido, associado ao material particulado em suspensão ou depositado no sedimento e controlando as reações biogeoquímicas dos metais. Quando um metal entra em um estuário a partir do aporte de água doce ele está sujeito a inúmeros processos de associação, de maneira que esse elemento é controlado pela hidrodinâmica estuarina resultante do encontro de águas doces com águas marinhas, distribuindo-se em duas fases: dissolvida e particulada (OLIVEIRA, 2009).

O metal associado às partículas sólidas em suspensão através de processos de adsorção, floculação e sedimentação pode depositar no sedimento, sendo este geralmente o seu destino final. Entretanto, com a ressuspensão dos sedimentos o metal pode ser remobilizado para a coluna d'água devido às mudanças das variáveis hidrogeoquímicas que estão fortemente ligadas às variações de maré. Neste contexto, dentre as partículas sólidas constituintes dos sedimentos, destacam-se: as argilas, os hidróxidos e óxidos de ferro, manganês e alumínio. As argilas estão associadas com as frações mais finas e são importantes na interação entre a água e o sedimento. Essa fração apresenta grande área de superfície específica, com alta atividade física e química, esses processos podem tanto favorecer a retenção das espécies importantes para a dinâmica de nutrientes, metais e poluentes orgânicos, quanto para a liberação dos metais para a coluna d'água (MARQUES et al., 2011).

Na fração dissolvida, o metal pode circular no estuário podendo sofrer complexação por ligantes orgânicos, como a matéria orgânica dissolvida, complexação por ligantes inorgânicos, como carbonatos, hidroxila, sulfetos, etc., ou ser incorporado por organismos estuarinos. A fase dissolvida, dependendo do equilíbrio com a fase particulada, pode receber contribuições importantes de metais oriundos das regiões de interface entre a coluna de água e sedimentos (SCHNITZLER; GRASSI; QUINAIA, 2009). Os sedimentos orgânicos apresentam, na maioria dos casos, maior concentração de nutrientes, quando comparado aos inorgânicos. Frequentemente, as maiores taxas de liberação de nutrientes do sedimento para a coluna d'água ocorrem quando a parte inferior do sedimento encontra-se com baixas concentrações de oxigênio. Sob estas condições o meio torna-se, do ponto de vista físico e químico, favorável a solubilização de alguns íons (LACERDA, 2007).

A disponibilidade e mobilidade dos metais nos sedimentos estão diretamente relacionadas às formas físicas e químicas de retenção, que são controladas por reações químicas, processos físicos e biológicos que dependem das características dos sedimentos, pH, superfície específica, capacidade de troca catiônica e a constituição mineralógica. Os metais podem sofrer remobilização e serem conduzidos para a coluna d'água, podendo ser potencialmente perigoso para o ecossistema aquático em ambientes contaminados (OLIVEIRA; MARINS, 2011). Algumas mudanças que favorece a liberação dos metais na coluna d'água:

- Concentração elevada de sais formados com os alcalinos e alcalino-terrosos, com isso, os íons dos metais alcalinos e alcalino-terrosos podem competir com os íons metálicos adsorvidos dentro das partículas sólidas;
- Mudanças nas condições redox devido à diminuição no potencial de oxigênio, acarretar a dissolução dos hidróxidos de Fe e Mn, parcialmente ou totalmente, fazendo com que os metais adsorvidos a eles, sejam liberados;
- Abaixamento do pH, que provoca a dissolução de carbonato e hidróxidos e também o incremento da dessorção de íons metálicos devido à competição com o íon H^+ ;
- O incremento de agentes complexantes naturais ou sintéticos que podem formar complexos metálicos solúveis de alta estabilidade, que por outro lado podem ser adsorvidos nas partículas sólidas;
- Mecanismo de transformações bioquímicas que podem ocorrer, transferindo metais para os sedimentos através da cadeia alimentar, dos organismos animais e ou vegetais e também por produtos de decomposição na água (MOZETO, 2001).

sedimento os metais estão associados e a capacidade de serem disponibilizados para água intersticial (LACERDA, 2007).

A fração trocável compreende os metais adsorvidos nos argilominerais (formas químicas mais lábeis), encontram-se adsorvidos na superfície dos colóides através, simplesmente, de forças eletrostáticas, os metais são liberados, quando há alterações na composição do meio. Já a fração que engloba os metais ligados aos carbonatos, são precipitados ou co-precipitados quando ocorre aumento no pH e são solubilizados quando o pH diminui. A fração que agrupa os metais ligados aos óxidos de Fe e Mn (menor mobilidade) através de ligações coordenadas com o O e OH na superfície dos metais, são suscetíveis às variações de pH e as condições anóxicas. A fração orgânica reúne os metais mais estáveis, com menor mobilidade ligada à matéria orgânica pela formação de complexos estáveis por meio de ligações dos metais com os grupos carboxílicos e OH (fenólicos), em condições oxidantes, ocorre à degradação da matéria orgânica e conseqüentemente os metais são liberados. E a fração residual onde os metais estão ligados a estrutura mineral, sendo pouco provável a sua liberação em condições naturais, portanto, não são potencialmente disponíveis (MARQUES et al., 2011).

2.9 Fracionamento seletivo de metais

Para o fracionamento de metais em solos, sedimentos e outras matrizes ambientais, as técnicas de extração sequencial são comumente usadas e buscam avaliar o potencial de mobilidade e disponibilidade. A concentração total de um metal em sedimento não é um indicador útil para distinguir os metais de origem natural e antropogênica presentes nos sedimentos. Por isso, quantificar os metais disponíveis ou lábeis nas frações geoquímicas do sedimento fornece uma melhor indicação do potencial de disponibilidade e mobilidade em resposta às condições ambientais (PASSOS et al., 2011).

Conceitualmente, os metais contidos em material sólido podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas, que são seletivamente extraídos por reagentes apropriados que iram reagir com a forma geoquímica específica. Os procedimentos da extração sequencial tentam reproduzir as mudanças das condições ambientais como acidificação, redução e oxidação (OLIVEIRA; MARINS, 2011).

Diversos métodos de extração sequencial têm sido propostos, contudo, a complexidade e o número de frações solubilizadas podem variar, dependendo do procedimento. O primeiro

métodos de extração sequencial. Este método foi criado inicialmente para determinação de metais em sedimentos, mas teve seu uso estendido para solos contaminados, e as sequências de reagentes empregadas permitiram extrair as seguintes frações: trocável, ligada a carbonatos, ligada a oxí-hidróxidos de ferro e manganês, ligado à matéria orgânica e à residual (BACON; DAVIDSON, 2008).

O método de Keller e Vedy foi desenvolvido a partir da junção dos métodos de Tessier e Shuman, e a sua principal vantagem foi subdividir a fração dos metais associados aos óxidos em dois tipos: os ligados aos óxidos de manganês e os ligados aos óxidos de ferro. Já o método de Miller que foi desenvolvido para solos contaminados com metais pesados, apresenta as seguintes frações: solúvel, trocável (com sal neutro), adsorvido especificamente, ácido-solúvel, ocluso em óxido de manganês, matéria orgânica, óxido de ferro amorfo, óxido de ferro cristalino e residual (ARAIN, 2008).

2.9.1 Extração sequencial padronizado BCR

Devido a vários procedimentos existentes para o fracionamento de metais e à ausência de uniformidade nos diferentes protocolos adotados pelos inúmeros estudos. Que em 1993, foi introduzido o primeiro procedimento padrão de extração sequencial, o método BCR da *European Standards, Measurements and Testing Programme*, que propôs a padronização das etapas da extração sequencial dos metais extraídos dos solos e sedimentos, facilitando assim a comparação dos resultados e obtendo um método mais eficiente. O protocolo BCR consiste em três frações: trocável/ácido solúvel (F1), reduzível (F2) e oxidável (F3). Além dessas três, a fração residual, que consiste na digestão com água régia (F4), tem sido amplamente utilizado na literatura (RAURET et al., 1999; ARAIN, 2008).

A primeira fração do método BCR (trocável), consiste em tratar a amostra com uma solução de ácido solúvel (ácido acético $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$). Determina os metais solúveis em água e ácido fraco e trocável (cátions e carbonatos), que são fracamente retidos na superfície dos sedimentos por interação eletrostática fraca e aqueles que foram co-precipitados com os carbonatos. Os processos envolvidos são de troca iônica e dissolução fraca. A segunda fração (reduzível), vai tratar a amostra com uma solução de cloridrato de hidroxilamina em pH 2. Determina os metais ligados aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês que são instáveis em condições redutoras. Mudanças no potencial redox podem causar dissolução desses óxidos, despreendendo os metais adsorvidos em níveis traço. E a terceira fração (oxidável), irá

de amônio 1 mol.L^{-1} em pH 2. Nessa etapa, ocorre à degradação da matéria orgânica em condições oxidantes, desprendendo os metais solúveis e os metais ligados aos sulfetos em níveis traço (RAURET, 1999; BACON; DAVIDSON, 2008).

A fração residual consiste em tratar toda a amostra restante com uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico (água regia 3:1), para dissolver os metais retidos na estrutura cristalina do mineral (materiais de silicato e de óxidos) (OLIVEIRA; MARINS, 2011).

OBJETIVOS

Capítulo 3

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Determinar a distribuição e o fracionamento dos metais traço (Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn) e do Fe e Mn nos sedimentos de manguezal do estuário do rio Paciência, tanto na superfície quanto no perfil de profundidade, estimando o risco desses elementos para a vida aquática.

3.2 Objetivos Específicos

- Analisar os parâmetros físicos e químicos do sedimento.
- Determinar as concentrações totais e das frações geoquímicas de metais do sedimento na superfície e no perfil de profundidade.
- Verificar a mobilidade dos metais no sedimento.
- Avaliar a qualidade do sedimento utilizando os valores-guia canadenses de qualidade.
- Investigar o risco ambiental dos metais no sedimento considerando a proteção a vida aquática.

PARTE EXPERIMENTAL

Capítulo 4

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Área de estudo

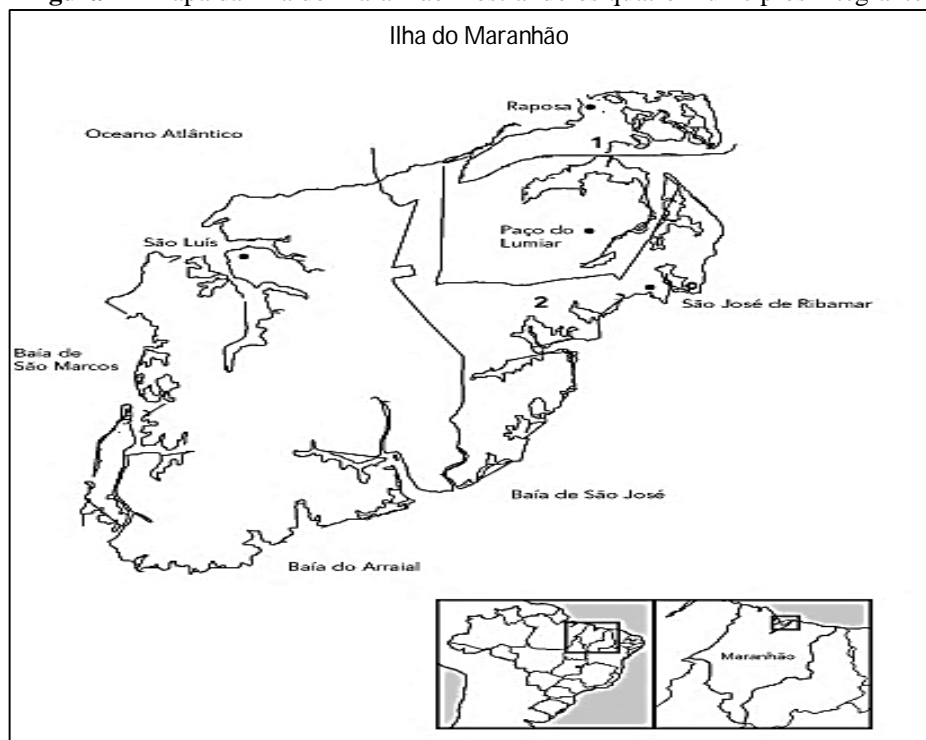
A região da pesquisa na qual foi realizada o trabalho, envolveu o sistema estuarino manguezal, inserido na bacia hidrográfica do rio Paciência que está localizado na Ilha do Maranhão.

4.1.1 Ilha do Maranhão

Está situada ao norte do estado do Maranhão, região nordeste do Brasil e possui uma população aproximadamente de 1.067.974 habitantes. Apresenta uma área de manguezal em torno de 65,79 % e se distribui entre os municípios de São Luís (Capital), São José de Ribamar, Paço do Lumiar e Raposa (Figura 1) (ESPIG; REIS; ARAÚJO, 2007).

Encontra-se localizada na região costeira e limita-se ao norte com o oceano atlântico; ao sul, com a baía de São José e o Estreito dos Mosquitos; a leste com a baía de São José e a oeste com a baía de São Marcos, está enquadrada nas coordenadas geográficas 02°22'23" e 02°51'00" Latitude Sul; 44°26'41" e 43°59'41" de Longitude Oeste na feição geológico-geomorfológica do Golfão Maranhense. Sendo uma articulação regional da costa brasileira caracterizada por ser um grande e complexo sistema estuarino, destacando-se as baías de São Marcos e São José (IMESC, 2011).

A hidrografia da região é formada por importantes bacias hidrográficas como as do Anil, Bacanga, Tibiri e Paciência que, devido sua extensão, uso e ocupação, vem crescendo o número de estudos e análises ao longo de suas bacias e nascentes. Além dessas, existem as bacias de Inhaúma, Santo Antônio, Estiva, Praias, Geniparana, Cachorros, Guarapiranga e Itaqui. A Ilha possui feições morfológicas que compreendem planícies de maré lamosas e arenosas, praias dissipativas de areias finas quartzosas, dunas móveis e fixas, falésias, pontais rochosos, depósitos de talus, restingas e manguezais (SILVA JÚNIOR et al., 2007).

Figura 1 - Mapa da Ilha do Maranhão mostrando os quatro municípios integrante

Fonte: Rebêlo, 2001.

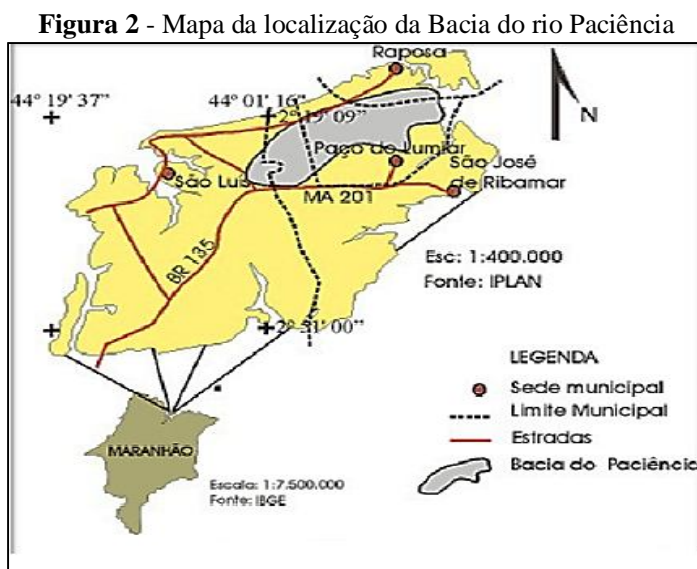
4.1.2 Bacia hidrográfica do rio Paciência

A bacia hidrográfica do rio Paciência localiza-se na zona leste da ilha do maranhão e está distribuída pelos os quatro municípios integrantes (Figura 2). Encontra-se entre as coordenadas 02°23'05" e 02° 36'42" de Latitude Sul e entre os meridianos 44°02'49" a 44°15'49" do Oeste de Greenwich e abrange cerca de 32,03 km percorridos na direção sul e desaguando na ponta do Curupu, onde juntamente com o rio Cururuca, converge para a baía de São José e drena uma área de aproximadamente 171,74 km² (OLIVEIRA, 2009).

É um estuário inserido numa área de aproximadamente 60 Km² de manguezal, desembocando nas águas costeiras da baía de São Marcos, no Golfão Maranhense. A entrada de água doce na bacia resulta do fluxo do manguezal e dos afluentes: Saramantha e Miritiua (maiores rios e principais formadores da bacia), Itapiracó, riacho Gangan, igarapé Cumbique, igarapé São Bernardo, igarapé da Cohab e igarapé do Cohatrac. Além desses fluxos a área estuarina conta com a precipitação pluviométrica local, e os processos dinâmicos de águas subterrâneas locais também podem influenciar nas características físicas e químicas desse estuário durante os ciclos das marés (LACERDA, 2007).

Os fatores ambientais mais notáveis da fisiografia da paisagem local são a geologia, geomorfologia, os solos, a vegetação e a hidrografia, pois estes impõem alterações significativas para o equilíbrio da bacia. Além dos fatores antrópicos que aceleram as mudanças no geossistema e classes de uso (SILVA JÚNIOR et al., 2007).

A situação ambiental da bacia do rio Paciência caracteriza-se pela irrigação da horticultura e floricultura; fonte de lazer; assoreamento do leito; poluição por esgotos domésticos; construção de conjuntos habitacionais; exploração mineral com a retirada de argila, presença do lixão do município de Paço do Lumiar e atividades de pesca comercial e de subsistência (IMESC, 2011).



Fonte: Rangel, 2013.

4.2 Coleta das amostras de sedimento

A coleta das amostras foi realizada na bacia hidrográfica do rio Paciência no mês de agosto de 2013. O acesso ao estuário foi feito pelo porto pesqueiro do povoado Maioba de Mocajituba, utilizando um barco de porte médio motorizado. Os sedimentos foram coletados em horário em que o manguezal esteve exposto (maré baixa). Coletou-se 6 pontos, com espaçamento entre 7 a 21 m aproximadamente, entre cada ponto ao longo do rio, com o auxílio de um aparelho de GPS (*global positioning system*).

Para as amostras de profundidade a coleta foi feita através da draga do tipo pistão, com ponta de acrílico em forma cilíndrica, numa profundidade de 50 cm (Figura 3). Esse tipo de draga usa a força da gravidade na descendente e permite a coleta de perfis verticais intactos, conhecido como cores ou testemunhos (FURTADO; LEAL; BARROS, 2007).

Figura 3 - Draga de profundidade tipo pistão



Para a coleta das amostras de superfície foi utilizada uma draga de aço inoxidável do tipo Eckman (Figura 4). Essa draga proporciona maior área de amostragem e causa intenso impacto mecânica sobre a amostra, provocando a mistura do sedimento (FURTADO; LEAL; BARROS, 2007).

Figura 4 - Draga de superfície tipo Eckman



Após a coleta das amostras de sedimento estas foram armazenadas em sacos plásticos, devidamente identificadas e acondicionadas em caixa de isopor com gelo (refrigeração) até o Laboratório de Química Ambiental (IFMA) – Campos Monte Castelo, em seguida colocada no refrigerador em temperatura de 4° C para a realização das análises.

4.3.1 Ponto P1 – amostra de profundidade

Amostras de sedimentos de manguezais próximos a nascente da bacia do rio Paciência, localizado no bairro Pindoba.

4.3.2 Ponto P2 – amostra de profundidade

Amostras de sedimentos de manguezais localizados próximo ao Porto de Mocajituba.

4.3.3 Ponto P3 – amostra de profundidade

Amostras de sedimentos de manguezais localizados próximo ao Bairro Pedrinhas.

4.3.4 Ponto P4 – amostra de superfície

Amostras de sedimentos de manguezais localizados próximo à comunidade Sururutio.

4.3.5 Pontos P5 e P6 – amostras de superfície

Amostras de sedimentos de manguezais localizadas próximo ao Porto de Mocajituba.

4.4 Controle de Qualidade

Para a realização das análises foram utilizados procedimentos de controle de qualidade descrito a seguir:

Todas as vidrarias foram descontaminadas em um banho de HNO_3 a 30 % durante 72 horas e, subsequente, lavagem com água ultrapura Milli-Q, Millipore (condutividade 0,056 mS cm, 25 °C).

Os reagentes para as análises foram de grau analítico ou qualidade Suprapur Merck e o padrão analítico de metal para a quantificação foram da marca SpecSol com certificados de origem.

O material de referência certificado BCR 701 foi usado para validar as etapas da extração sequencial, com valores certificados para as frações estabelecidas. Este material foi fornecido pelo Instituto de Medições e Materiais de Referência da Comissão Europeia.

A precisão da extração sequencial de metais foi avaliada através de medições em triplicata, para cada passo de extração, incluindo todas as amostras de sedimentos. As etapas de extração em cada lote foram acompanhadas por um ensaio em branco (todos os reagentes exceto os sedimentos).

4.5 Tratamento das amostras

As 33 amostras de sedimentos refrigeradas foram desagregadas e quarteadas onde 2/4 das amostras foram reservados no refrigerador (4°C) e os outros 2/4 foram submetidas ao tratamento para a realização das análises.

A secagem das amostras foi realizada em liofilizador, equipamento da marca Liotop, modelo L101 (Figura 6). É um método que consiste na secagem por sublimação, em que as amostras são congeladas em uma temperatura de aproximadamente -30°C e submetidas em uma pressão muito baixa (alto vácuo). As amostras liofilizadas têm suas propriedades originais conservadas, baixo risco de perda de componentes voláteis e fornecer um material desagregado, praticamente na forma de pó (BURGUEÑO et al., 2009).

Figura 6 - Secagem das amostras em liofilizador



Após a secagem, as amostras (sedimento bruto) foram peneiradas num crivo inox de 2 mm, marca Bertel (Figura 7), com a finalidade da retirada de cascalhos, pedaços de madeira, folhas, etc., e depois homogeneizadas em um almofariz de porcelana.

Figura 7 – Amostras peneiradas em um crivo de 2 mm

Em seguida as amostras foram separadas de duas formas: uma parte das amostras peneiradas foram acondicionadas em sacos plásticos e seladas na Seladora Vacum (marca Sealer e modelo 201) (Figura 8), depois identificadas e armazenadas em local seco para as análises físicas e químicas, a outra parte das amostras foram passadas novamente em um crivo de 63 mm com a finalidade de obter a fração mais fina do sedimento (Figura 8), fração essa formada por silte e argila, muito importante para o estudo da contaminação por metais (U. S. EPA, 2001).

Depois as amostras foram acondicionadas a vácuo e armazenadas em local seco, para a realização do procedimento de extração química sequencial para a determinação de metais traço no sedimento.

Figura 8 – Amostras embaladas a vácuo e peneiradas em crivo de 63 mm

4.6 Procedimentos experimentais

4.6.1 Determinação dos parâmetros físicos e químicos do sedimento de manguezais

4.6.1.1 pH e potencial redox (Eh)

As análises de pH e Eh foram feitas *in situ* nas amostras de sedimentos no momento da coleta (Figura 9). A medida de pH foi realizado pelo o método da Embrapa (2011), que consiste na determinação da concentração efetiva de íons H^+ ao sedimento, através da técnica eletrométrica de imersa de eletrodo em suspensão de sedimento. Utilizando para essa análise um potenciômetro, modelo pH 21 pH/mV meter da marca Hanna e solução tampão pH 4,0 e 7,0, ligado a uma bateria Rontex 12V/9A. Para a medida do Eh fez-se uso do eletrodo de platina (ORP ORION 250) da marca Hanna adaptado ao mesmo potenciômetro.

Figura 9 - Análises de pH e Eh *in situ* no local da coleta



4.6.1.2 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A análise da CTC é determinada pela soma dos cátions metálicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) mais a acidez trocável (H^+ e Al^{3+}) (Equação 1) (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2003).

$$CTC \text{ (cmol/kg}^{-1}\text{)} = \text{cátions metálicos} + \text{acidez trocável} \quad (1)$$

Para a análise dos cátions metálicos foram pesados 2,5 g de sedimento fino (63 μ m), adicionado 25 mL de CH_3COOH 1,0 mol L^{-1} e a mistura agitada por 1 h. Em seguida foi realizada a leitura do pH da mistura, e a leitura do pH da solução de CH_3COOH 1,0 mol L^{-1} .

Pela Equação 2, determinaram-se os cátions metálicos, em que: $pH_1 = pH$ da mistura; $pH_2 = pH$ da solução de CH_3COOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

$$\text{Cátions metálicos (cmol}_c\text{/kg}^{-1}\text{)} = [pH_1 - pH_2] \times 22 \quad (2)$$

Para a acidez trocável foram pesados 2,5 g de sedimento em erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 25 mL de KCl 1 mol/L . Agitou-se a mistura manualmente algumas vezes e deixou-se em repouso por 30 minutos. Em seguida filtrou-se em papel de filtro, adicionou-se duas porções de 5 mL de KCl 1 mol/L e 6 gotas de fenolftaleína a 0,1 % (m/v) e titulou-se com $NaOH$ $0,01 \text{ mol/L}$. Pela Equação 3 determinou-se a acidez trocável, em que $V =$ volume (mL) de $NaOH$ gasto na titulação; $C =$ concentração de $NaOH$ (mol/L) e $m =$ massa (g) da amostra.

$$\text{Acidez trocável (cmol}_c\text{/kg}^{-1}\text{)} = V \times C \times 100/m \quad (3)$$

4.6.1.3 Matéria orgânica (MO)

A MO foi determinada de modo indireto pela análise do carbono orgânico (CO) que foi realizada pelo o processo de Walkley-Black, modificado (JACKSON, 1958).

Pesou-se 0,5 g de sedimento, que foi passado pela peneira de 2 mm, em erlenmeyer de 125 mL, onde foi adicionado 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ $1,6 \text{ mol/L}$ e 20 mL de H_2SO_4 concentrado. Misturou-se lentamente e deixou em repouso por 30 minutos. A solução foi diluída até um volume de 40 mL com água ultrapura e adicionado 10 mL de H_3PO_4 85 %, 0,2 g de NaF e 5 gotas de difenilamina. Em seguida foi titulada com $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times 6H_2O$ 0,5 N. A concentração do carbono foi dada pela equação 4, em que $10 =$ volume (mL) do $K_2Cr_2O_7$; $B =$ volume (mL) de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times 6H_2O$ gasto na prova em branco; $T =$ volume (mL) de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times 6H_2O$ gasto na titulação da amostra; 0,003 = mmolc do carbono expresso em grama; 0,77 = fator de recuperação do método e 0,5 = peso (g) da amostra de sedimento.

$$\% \text{ CO} = 10 (1 - T/B) \times 0,003 \times 1/0,77 \times 100/0,5 \quad (4)$$

Considerando que a matéria orgânica (MO) contém 58 % de carbono, o cálculo foi realizado pela equação 5.

$$\% \text{ MO} = \text{CO} \times 1,724 \quad (5)$$

4.6.2 Extração sequencial de metais pelo o método BCR

A metodologia utilizada para o fracionamento de metais em sedimento fino (63 μm), foi realizada pela extração sequencial BCR, que seguiu o protocolo adotado pelo *European Standards, Measurements and Testing Programme* (SMT-BCR), que consiste em três frações: trocável/ácido-solúvel, reduzível e oxidável, mais a fração residual. Um resumo do procedimento de extração sequencial BCR está descrito no Quadro 2 (PEREIRA et al, 2007).

A quantificação dos metais das frações obtidas foi realizada por espectrometria de emissão ótica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em um equipamento modelo Varian 720-ES do Laboratório de Solos da Universidade Estadual do Maranhão-UEMA. As linhas utilizadas foram Cd ($\lambda = 214,4 \text{ nm}$), Cr ($\lambda = 283,5 \text{ nm}$), Cu ($\lambda = 324,7 \text{ nm}$), Ni ($\lambda = 231,6 \text{ nm}$), Pb ($\lambda = 220,3 \text{ nm}$) e Zn ($\lambda = 213,8 \text{ nm}$).

Quadro 2 - Protocolo BCR da extração química sequencial de metais para 1 g de sedimento

Frações	Descrição	Reagentes	Vol. (mL)	T (°C)	Tempo de extração
F1 (Trocável/ácido solúvel)	Cátions e carbonatos	0,11 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH	40	22±5	Agitação mecânica por 16 h (movimento recíproco)
F2 (Reduzível)	Óxidos e hidróxidos de ferro e manganês	0,5 mol L ⁻¹ de NH ₂ OH.HCL; acidificado com HNO ₃ 2 mol L ⁻¹ até pH = 2	40	22±5	Agitação mecânica por 16 h (movimento recíproco)
F3 (Oxidável)	Matéria orgânica e sulfetos	8,8 mol L ⁻¹ H ₂ O ₂	10	22±5	Digestão de 1 h com agitação manual
				85±5	Digestão de 1 h
			10	85±5	Digestão de 1 h
		1 mol L ⁻¹ de CH ₃ COONH ₄ (pH 2)	50	22±5	Digestão de 1 h mexendo ocasionalmente
F4 (Residual)	Materiais de silicato e óxidos	Água regia HCl/HNO ₃ (3:1)	10	22±5	Agitação mecânica por 16 h

Fonte: Rauret et al., 2001.

4.6.3 Determinação da mobilidade dos metais

Os estudos de fracionamento não são úteis apenas para a determinação do grau de associação de metais no sedimento, e em que medida eles podem ser remobilizados para o ambiente, mas também para distinguir os metais quanto a sua origem. Metais de origem antropogênica estão principalmente presentes nas três primeiras frações da extração (F1, F2, F3), enquanto que na última fração residual (F4), corresponde aos metais de origem litogênica (PASSOS, 2011).

Considerando que as três primeiras frações geoquímicas tem capacidade potencial para liberar os metais na coluna d'água (ambiente), a mobilidade dos metais em sedimentos pode ser calculada pelo o índice Fator de Mobilidade (FM), proposto por Kabala e Singh (2001), cujo cálculo consiste na divisão da soma das concentrações das frações: F1, F2 e F3 pelo somatório das concentrações de todas as frações (F1, F2, F3 e F4), expresso em percentagem (Equação 6).

$$\% \text{ FM} = [(F1+F2+F3) / (F1+F2+F3+F4)] \times 100 \quad (6)$$

RESULTADO E DISCUSSÃO

Capítulo 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização física e química dos sedimentos de manguezais

A caracterização do sedimento apresenta importante papel no entendimento da dinâmica dos metais. Uma variedade de fatores físicos, químicos e biológicos controla a mobilidade dos metais presentes nos sedimentos, tais como ressuspensão do sedimento, sorção, alterações de pH, potencial redox, capacidade de troca de cátions, variação da matéria orgânica entre outros (ALMEIDA; ROCHA, 2006).

Dependendo da estabilidade física e química do ambiente os metais podem permanecer ligados por longo tempo aos suportes sedimentares, como os metais em ambientes anóxicos ou, então, sofrer degradação como os compostos orgânicos (matéria orgânica). Uma vez depositados nos sedimentos, os metais podem sofrer várias modificações que os disponibilizaram para a biota aquática (LACERDA, 2007).

Desta maneira, buscou-se avaliar alguns parâmetros físicos e químicos que podem auxiliar no comportamento dos metais traço nos sedimentos estuarinos.

5.1.1 Parâmetros físicos e químicos nas amostras superficiais de sedimento de manguezais

Os resultados dos parâmetros: pH, potencial redox (Eh), capacidade de troca catiônica (CTC) e teor de matéria orgânica (MO), dos sedimentos superficiais dos pontos de coleta P1, P2, P3, P4, P5 e P6, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros físicos e químicos das amostras superficiais de sedimentos de manguezal

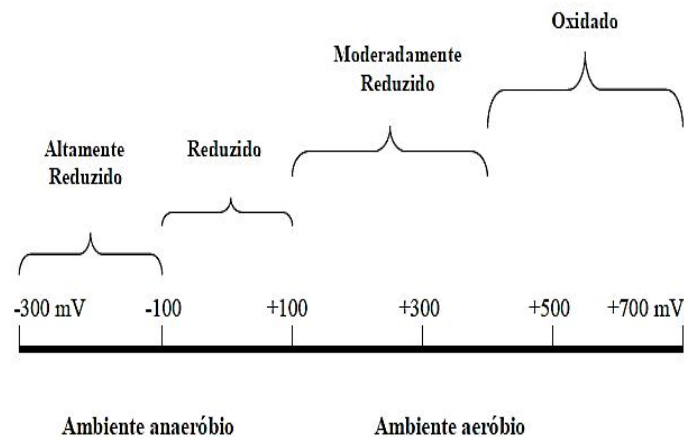
Pontos de amostragem	pH	Eh (mV)	CTC (cmol _c . kg ⁻¹)	MO (%)
P1	6,3	-130	17,6	11,9
P2	6,5	-110	19,8	12,2
P3	7,4	-110	19,8	14,1
P4	7,2	-120	22,0	14,3
P5	7,1	-153	24,2	12,4
P6	7,0	-136	22,0	12,6

De modo geral, os valores de pH entre os pontos de coletas (P1 a P6) indicaram um ambiente entre levemente ácido a alcalino, variando entre 6,3 a 7,4. Os sedimentos de manguezal apresentam valores de pH que podem variar de 3,5 a 8,5, devido à sua limitada capacidade de tamponamento (MIDDELBURG et al., 1996).

Nos pontos P1 e P2, coletado próximo a montante do rio, o pH apresentou-se levemente ácido, devido a maior influência das águas continentais mais ácidas. Já nos pontos P3 e P4, coletado próximo à foz do estuário e os pontos P5 e P6, que foram coletados com a maré mais alta, apresentaram valores levemente alcalino, devido a maior influência das águas oceânicas. O aumento do pH pode ser explicada pela quantidade de sais que ajuda a neutralizar os ácidos gerados pela decomposição da matéria orgânica e manter o pH (SILVA, 2010).

Os valores do Eh podem variar entre + 500 e + 700 mV em sedimentos ao ar livre (oxidados) e entre - 300 e + 300 mV nos submersos em água (reduzidos). Os valores do Eh para todos os pontos de amostragem foram negativos, caracterizando esse ambiente como altamente redutor e anaeróbico (Figura 10), que são características das regiões de manguezal, onde os solos são mal drenados, ricos em matéria orgânica e pobres em oxigênio. Segundo Onofre et al., (2007), os sedimentos de manguezais são tipicamente redutores e agem como sumidouros ou aprisionadores de metais.

Figura 10 - Escala do potencial redox em sedimentos



Fonte: Arana, 2003.

Os valores de CTC $> 5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ traduzem uma elevada capacidade de troca de cátions no sedimento (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006). Os valores encontrados para a CTC em todos os pontos de amostragem foram elevados, demonstrando um sedimento que tem uma capacidade de adsorção de cátions metálicos (potencial para reter cátions).

Sedimentos ricos em matéria orgânica geralmente apresenta um CTC mais elevado do que para minerais argilosos (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004). As amostras de sedimentos superficiais apresentaram concentrações elevadas de CTC e provavelmente foram influenciadas pelo o teor de matéria orgânica do meio.

A MO encontrada no sedimento apresentou teores variando entre 11,9 a 14,3 %. Os valores de MO apresentam ampla faixa na literatura, sendo que, quando os sedimentos apresentam valores de matéria orgânica acima de 10 % são considerados orgânicos e, abaixo de 10 % são considerados sedimentos inorgânicos ou minerais, locais com predominância de sílica, argila e compostos de cálcio, ferro, manganês e outros (ESTEVES, 2011). Assim, as amostras do sedimento do rio Paciência foram classificadas orgânicas, pois apresentaram percentagem acima de 10 %. Esses valores estão próximo com os determinados no trabalho de da Silva et al., (2014) que analisou sedimentos de manguezal no rio Tibiri e foram encontrados teores de MO entre 14,6 a 20,4 %. Já no trabalho de Corrêa et al., (2012) em sedimentos de rio do rio Bacanga e anil foram encontrados teores de MO variando entre 2,1 a 14,6 %.

5.1.2 Parâmetros físicos e químicos das amostras de profundidade de sedimentos de manguezais

Os resultados dos parâmetros: pH, potencial redox (Eh), capacidade de troca catiônica (CTC) e teor de matéria orgânica (MO), dos sedimentos de profundidade dos pontos P1, P2, P3 estão apresentados na Tabela 3.

Podemos verificar que os valores dos parâmetros pH, Eh, CTC e MO nas amostras foram variáveis ao longo do perfil vertical. O pH, CTC e MO não apresentaram um comportamento crescente ou decrescente em relação à profundidade, podendo ser explicado pela hidrodinâmica estuarina resultante do encontro das águas doces com águas marinhas, e somente o Eh apresentou um aumento significativo com a profundidade.

Tabela 3 – Parâmetros físicos e químicos das amostras de profundidade do sedimento de manguezal

Ponto de amostragem	Amostras de profundidade (cm)	pH	Eh (mV)	CTC (cmolc.kg ⁻¹)	MO (%)
P1	5	6,3	-130	17,6	12,1
	15	7,0	-260	19,8	12,7
	25	6,9	-260	17,6	14,1
	35	6,1	-260	11,0	14,9
	45	6,9	-300	15,4	13,6
P2	5	6,9	-110	19,8	12,2
	15	7,4	-200	22,0	12,8
	25	7,6	-210	22,0	12,2
	35	7,6	-220	19,8	11,8
	45	7,2	-300	17,6	12,2
P3	5	7,4	-110	19,8	14,1
	15	7,6	-270	19,8	12,5
	25	7,5	-320	19,8	14,3
	35	7,4	-345	24,2	12,2
	45	7,4	-360	19,8	12,2

As condições levemente alcalinas predominaram nesse ambiente estuarino, tanto nas amostras de superfícies quanto nas amostras de profundidade, devido à quantidade de sais que ajuda a neutralizar os ácidos orgânicos gerados pela decomposição da matéria orgânica.

Os valores obtidos do Eh aumentaram em relação à profundidade, variando muito entre -110 mV a -360 mV. No ambiente estuarino o sedimento fica isolado do oxigênio atmosférico, o qual reduz o seu potencial oxidante, gerando assim um Eh mais negativo. E durante o processo de decomposição microbiana da matéria orgânica, o oxigênio é rapidamente consumido e é fracamente difundido no substrato, por isso, um ambiente mais redutor com a profundidade.

O teor da CTC manteve-se elevado com a profundidade, indicando que a coluna do sedimento apresenta alta capacidade de adsorver cátions metálicos tanto na superfície quanto na profundidade do manguezal. A MO apresentou teores acima de 10 % ao longo das amostras de profundidade, como visto nas amostras de superfícies, indicando um ambiente estuarino rico em MO, como abordado na literatura.

5.1.3 Relação dos parâmetros físicos e químicos com a biogeoquímica dos metais em sedimentos de manguezais

5.1.3.1 pH

O pH é um dos fatores determinantes da biogeoquímica dos metais, ou seja, para sua distribuição entre as fases dissolvidas e particulada, e conseqüentemente, para sua maior ou

menor biodisponibilidade. Em pH ácido, predominam as formas iônicas do metal, na fase dissolvida, favorecendo sua disponibilidade para a coluna d'água. Em pH neutro e básico, os metais predominam na forma particulada e coloidal, favorecendo a decantação, podendo ficar retido ou pouco disponível no compartimento sedimentar (SILVA, 2010).

Em geral, ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade e disponibilidade do metal para a coluna d'água, enquanto condições de $\text{pH} > 6$, no caso dos valores obtidos nesse trabalho, favorecem o processo de adsorção de metais e precipitação de carbonato em sedimento estuarino, devido à ausência de competição de prótons. É de se esperar que o sedimento em estudo com o pH levemente alcalino, pela influência marinha, apresente elevada retenção da maioria dos metais no ambiente sedimentar.

5.1.3.2 Potencial redox (Eh)

O Eh é um parâmetro importante nas condições de oxirredução em ambientes de manguezal, onde ocorre um intenso consumo de oxigênio dissolvido nas águas de inundação, pela decomposição da matéria orgânica por bactérias, tornando esses ambientes altamente redutores. Em condições de baixa concentração de oxigênio e anóxia (ausência de oxigênio livre) encontrada neste trabalho, o Eh do meio torna-se muito baixo ou mesmo negativo, favorecendo a solubilização dos elementos metálicos, Fe e Mn. Mas mudanças na condição redox, geralmente associada à diminuição do potencial de oxigênio devido à eutrofização, fazendo com que hidróxidos de Fe e Mn sejam parcial ou completamente dissolvidos, além de liberar parte dos metais pesados incorporados ou sorvidos (OLIVEIRA, 2009).

5.1.3.3 Capacidade de troca catiônica (CTC)

Como já mencionado anteriormente, valores de $\text{CTC} > 5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ demonstra uma alta capacidade de troca de cátions em sedimentos, trocando íons efetivamente e retraindo uma maior quantidade de metais. Todas as amostras analisadas apresentaram tais condições, evidenciando que esse sedimento estuarino é favorável à adsorção de metais, ressaltando que a disponibilidade dos metais nos sedimentos depende de quão forte é a interação ligante-substrato geoquímico (LIMA; TOGNELLA, 2012).

5.1.3.4 Matéria orgânica (MO)

Em sedimentos estuarinos a degradação da matéria orgânica pela respiração anaeróbica por bactérias do sedimento, tem duas funções: manter o potencial redox baixo em sedimentos e produzir ácidos orgânicos responsáveis pela diminuição do pH. Nesse trabalho a primeira função predominou, a matéria orgânica diminui o potencial redox (negativo) e as características redutoras predominaram nesse sedimento, permitindo a retenção dos metais porque os compostos organometálicos são mais estáveis (MARCHAND; ALLENBACH; VERGES, 2011).

5.2 Desempenho e controle de qualidade do método BCR

Para comprovar a exatidão das análises do fracionamento de metais pelo o método de extração sequencial em sedimentos foi utilizado o Material de Referência Certificado BCR 701 e os resultados obtidos nessa extração estão apresentados na Tabela 4. Os valores experimentais foram comparados com os valores certificados de análise (BCR 701), descritos na norma do Instituto de Materiais de Referência e Medições (Geel) da Comissão Europeia.

O grau de correlação linear entre o valor máximo que o instrumento pode apresentar proporcionalmente ao teor do analítico está expresso pelos os coeficientes de Pearson. Os coeficientes de Person obtidos para as curvas analíticas foram $r^2 = 0,98$, indicando uma correlação positiva entre as duas variáveis.

Os valores do desvio-padrão relativo das concentrações para $n = 3$ oscilaram de 4,4 % a 28 %, que pode ser considerado razoável para esta faixa de concentração.

Outro controle de qualidade foi obtido calculando-se a percentagem de recuperação, que avalia a eficiência do método de tratamento da amostra (BOSTELMANN, 2006). A percentagem de recuperação foi obtida dividindo os valores encontrados nas frações da extração sequencial do protocolo BCR com os valores exatos (valores certificados BCR 701).

Na Tabela 5, pode-se observar que a taxa de recuperação do Material de Referência Certificado BCR 701 variou de 87 a 120 %. Estes resultados são adequados para a faixa de concentração dos metais em sedimento e, são satisfatórios devido à natureza complexa da matriz, uma vez que os critérios de aceitabilidade de recuperação são de $75 \% < R < 125 \%$ (U. S. EPA, 2001).

Tabela 4 - Resultado da análise do Material de Referência Certificado BCR 701 (média \pm desvio padrão, n = 3)

Extração Sequencial (Frações)		Metais (mg kg ⁻¹)					
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
F1	Analisado	9,4 \pm 0,8	1,96 \pm 0,08	46,8 \pm 1,9	13,7 \pm 0,7	3,82 \pm 0,22	225 \pm 10,9
	Certificado	7,3 \pm 0,4	2,26 \pm 0,16	49,3 \pm 1,7	15,4 \pm 0,9	3,18 \pm 0,21	205 \pm 6
F2	Analisado	4,03 \pm 0,21	47,1 \pm 2,8	153,8 \pm 10	24,7 \pm 2,2	142 \pm 17	98,0 \pm 6,01
	Certificado	3,77 \pm 0,28	45,7 \pm 2	124 \pm 3	26,6 \pm 1,3	126 \pm 3	114 \pm 5
F3	Analisado	0,26 \pm 0,02	159 \pm 14,6	63,5 \pm 3,25	19,1 \pm 1,15	8,23 \pm 0,87	43,0 \pm 3,35
	Certificado	0,27 \pm 0,06	143 \pm 7	55 \pm 4	15,3 \pm 0,9	9,3 \pm 2	46 \pm 4

Tabela 5 - Recuperação dos metais do Material de Referência Certificado BCR 701 pela a extração sequencial BCR

Metais	Extração Sequencial Frações	Taxa de Recuperação (%)
Cd	F1	120
	F2	106
	F3	96
Cr	F1	89
	F2	104
	F3	111
Cu	F1	95
	F2	114
	F3	115
Ni	F1	89
	F2	93
	F3	119
Pb	F1	118
	F2	113
	F3	88
Zn	F1	109
	F2	87
	F3	94

5.3 Concentração de metais e comparação com valores-guias de qualidade

Na Tabela 6 estão representados os valores médios das concentrações dos metais dos pontos P1 a P6. Esses valores foram obtidos, para cada ponto, somando as concentrações dos metais determinados nas frações F1 a F4.

Verifica-se que os metais Cd, Cu e Ni não foram detectados nos sedimentos, ao contrário dos metais Cr, Pb e Zn. Esses resultados contrastam com aqueles encontrados nos

mesma Ilha. Em ambos, todos os metais apresentaram valores mensuráveis, com exceção do Cd para o rio Tibiri.

Os valores-guias da qualidade dos sedimentos TEL/PEL são baseados nas concentrações totais e serve como instrumentos de triagem para a avaliação inicial da qualidade dos sedimentos (CCME, 2012). Comparando as concentrações do Cr, Pb e Zn com os valores-guias estabelecidos pela Agência Ambiental Canadense, observa-se que o Pb, apresentou nos pontos P1 e P3 valores acima do TEL (*Threshold effect level*), que para o Pb é de $30,2 \text{ mg kg}^{-1}$, indicando uma região onde ocasionalmente ocorre efeitos adversos à saúde da vida aquática, e os metais Cr e Ni apresentaram valores abaixo de TEL, o que não implica risco à vida aquática.

Tabela 6 - Concentração dos metais nas amostras superficiais de sedimentos (média \pm desvio padrão, n = 3)

Pontos de Amostragem	Concentração (mg kg^{-1})					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
P1	nd	$5,70 \pm 0,2$	nd	nd	$46,43 \pm 4,05$	$11,29 \pm 0,87$
P2	nd	nd	nd	nd	$22,97 \pm 2,7$	$1,20 \pm 0,57$
P3	nd	$1,71 \pm 0,02$	nd	nd	$32,11 \pm 4,8$	$3,70 \pm 0,72$
P4	nd	$7,95 \pm 0,2$	nd	nd	$13,56 \pm 2,7$	$2,11 \pm 0,62$
P5	nd	$4,97 \pm 0,02$	nd	nd	$9,80 \pm 3,9$	$2,82 \pm 0,64$
P6	nd	$7,92 \pm 0,2$	nd	nd	$20,87 \pm 4,1$	$5,42 \pm 0,70$

nd = não detectado.

5.4 Fracionamento seletivo de metais

5.4.1 Extração sequencial dos metais Pb, Zn e Cr

A determinação da concentração total de metais em sedimentos não é suficiente para prever a sua capacidade de mobilização e disponibilização para coluna d'água, e se esses metais são de origem natural ou antropogênica (PASSOS, 2011).

Com isso, o fracionamento químico de metais fornece uma melhor indicação do potencial de disponibilidade e mobilidade desses metais em resposta às condições ambientais. Assim, o fracionamento dos metais pela extração sequencial BCR foi realizado nas seis amostras superficiais dos pontos P1 a P6 de sedimento e nas amostras de profundidade dos pontos P1, P2 e P3.

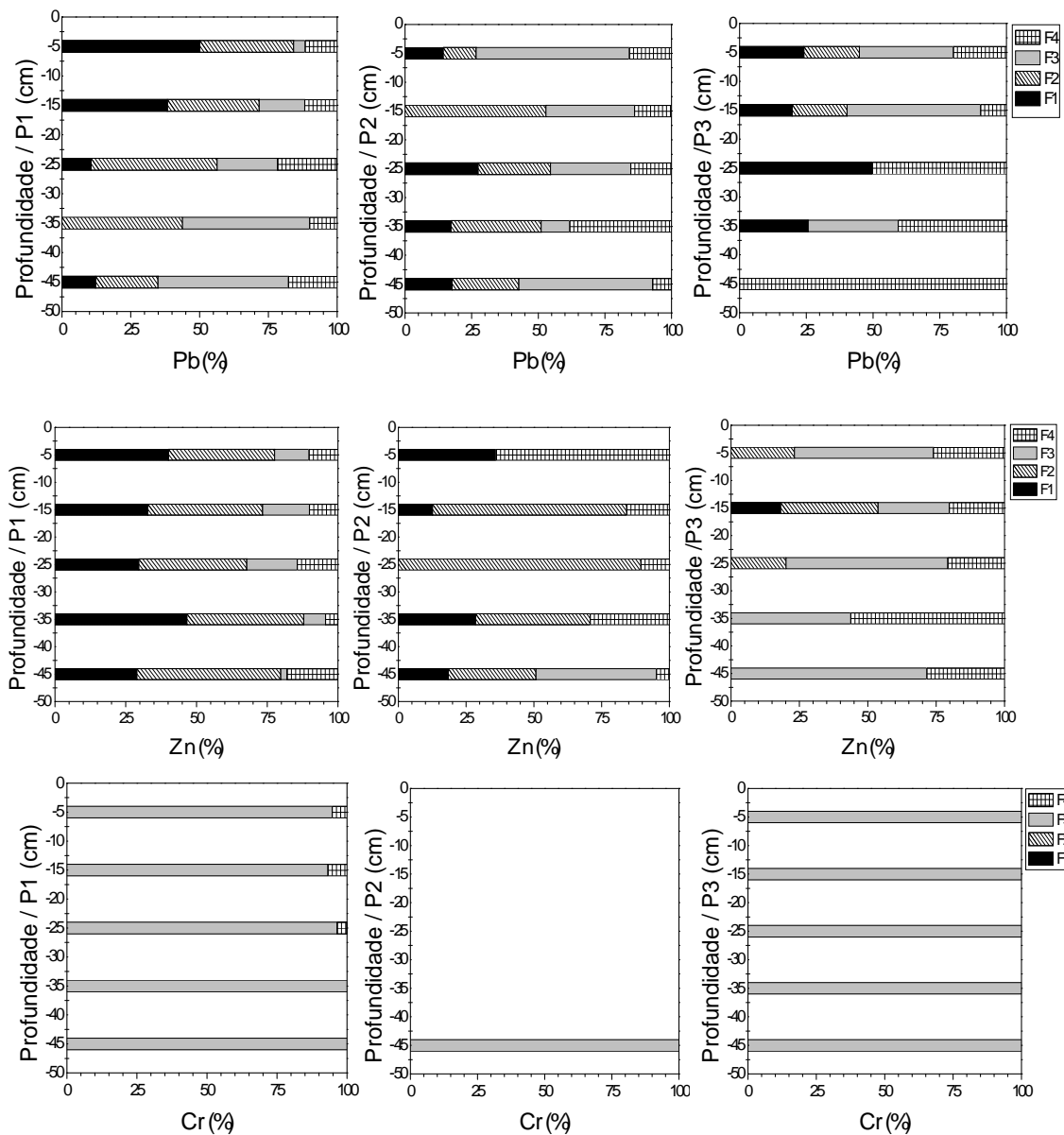
Na Figura 11 está apresentada a participação relativa de cada uma das quatro frações nas amostras de sedimento para os perfis de profundidade dos pontos P1 a P3. Como ocorreu nas amostras de superfície, os metais Cd, Cu e Ni, não foram detectados nas quatro frações do protocolo de extração sequencial.

Por sua vez, os metais Cr, Pb e Zn concentram-se nas três primeiras frações (F1 a F3). O Pb e o Zn foram determinados na fração F1 nos três perfis analisados. Quando recém-aportados nos corpos aquáticos, os metais se concentram nas frações F1, F2 e F3, sendo esse um indicativo de contaminação antropogênica. O Cr, por sua vez, aparece quase totalmente na fração F3, fração que corresponde aos metais associados à matéria orgânica e sulfetos. Esse fato se dá em função da elevada afinidade do Cr e do Pb pela matéria orgânica (da SILVA et al., 2014). A fração F3 reúne os metais ligados à matéria orgânica pela formação de complexos estáveis e sulfetos, mas em condições oxidantes ocorre à degradação da matéria orgânica e conseqüentemente os metais são liberados. Nos pontos P2 e P3 o Pb não apresentou uma tendência crescente ou decrescente em relação à profundidade. Mas no ponto P3 o Pb predominou na fração residual (F4) que engloba os metais ligados a estrutura mineral, sendo pouco provável a sua liberação em condições naturais, portanto, não são potencialmente disponíveis. Na literatura a mobilidade do Pb é muito baixa em ambiente redutor. Se esse for de origem natural pode ser encontrado na fração residual (F4), e se for de atividades antropogênicas pode estar na fração oxidável (F3) (CORRÊA, 2012).

Para o Zn observou-se que as concentrações percentuais foram maiores nas frações F1 e F2 (frações mais lábeis). O Zn apresenta mobilidade mais elevada em meio ácido, condições encontradas no ponto P1 e nas primeiras frações do ponto P2, que foi coletado próximo à montante do estuário, com isso, a maior influência das águas continentais mais ácidas. No ponto P3 o Zn concentrou-se nas frações menos lábeis (F3 e F4). O Zn se encontra retidos em pH mais elevado, encontrado nesse ponto, e está associado preferencialmente a minerais secundários e/ou a óxidos de Fe na forma cristalina, bem como aos teores de argila e matéria orgânica. Nos três pontos o Zn não apresentou um comportamento crescente ou decrescente com a profundidade. Nota-se que o Cr, predominou na fração oxidável (F3) em todos os pontos. Na literatura a mobilidade do Cr é muito baixa em todos os tipos de ambientes (oxidantes, redutores, ácidos, neutros ou alcalinos). Mas destaca-se a grande afinidade do Cr com a matéria orgânica e os sulfetos na fração F3. Nos solos e sedimentos a forma Cr^{6+} é mais móvel que a forma Cr^{3+} , no entanto, Cr^{6+} se reduz rapidamente para Cr^{3+} (da SILVA et al., 2014).

Em condições de redução, resultado visto nesse trabalho, o estado mais estável do cromo é Cr^{3+} . Nessa forma trivalente, geralmente esse metal, não migra em sistemas naturais, ao contrário, é rapidamente precipitado e adsorvido às partículas suspensas e sedimentos de fundo, como visto nesse trabalho no ponto P2. Em ambientes redutores, a concentração de oxigênio é baixa e a redução de Cr^{6+} para Cr^{3+} é favorecida. Por isso, a razão da forte concentração desse metal na fração oxidável (F3) (OLIVEIRA; MARINS, 2011).

Figura 11 - Extração sequencial do Pb, Zn e Cr em sedimentos dos pontos P1 a P3



5.4.2 Extração sequencial dos metais Fe e Mn

A importância do Fe e Mn na biogeoquímica dos metais é bastante conhecida, uma vez que ambos são considerados excelentes carreadores de metais traços. Essas substâncias em condições anóxicas tornam-se instáveis, provocando uma disponibilização dos metais a ela associados, podendo ser disponibilizado na coluna d'água.

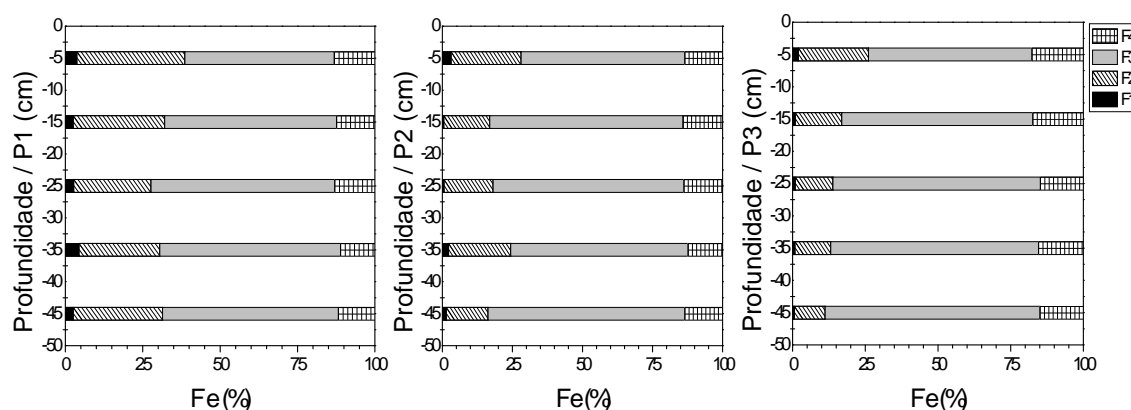
A participação do Fe e Mn nas diferentes frações, expresso em percentagem, ao longo do perfil de profundidade está apresentada na Figura 12.

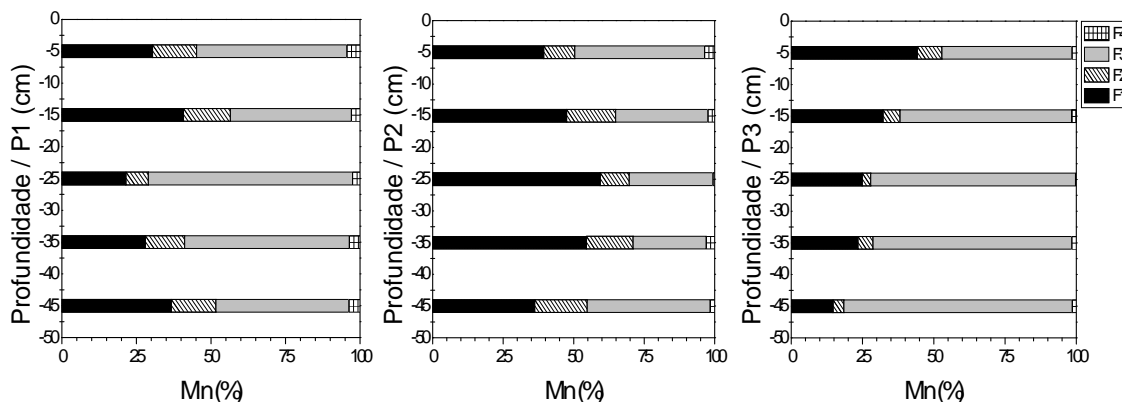
Esses metais são majoritários comparados aos elementos traço abordados acima. Na verdade, eles são responsáveis pela formação de óxidos e hidróxidos em ambientes estuarinos, cristalinos ou amorfos, os quais possuem grande capacidade de imobilizar cátions metálicos.

A fração F2 do protocolo de extração sequencial utilizado nesse trabalho utiliza a hidroxilamina para reduzir o Fe^{3+} a Fe^{2+} , provocando a dissolução redutiva dos óxidos e hidróxidos, levando a liberação de metais. Ora, uma vez que o Eh sofre expressivo decréscimo com a profundidade, nos pontos: P1(-110 mV a -360 mV), P2 (-110 a -300) e P3 (-110 a -360), espera-se a diminuição de Fe dissolvido na fração F2, tal qual ocorre com os perfis apresentados na Figura 12.

A correlação observada entre o Fe na fração F2 com o potencial redox (Eh) foi positiva com $r^2 = 0,82$. Pois se o ambiente está altamente redutor naturalmente o Fe irá estar solubilizado no meio, pois os íons Fe^{2+} tendem a permanecer em solução.

Figura 12 - Extração sequencial do Fe e Mn em sedimentos nos pontos P1 a P3





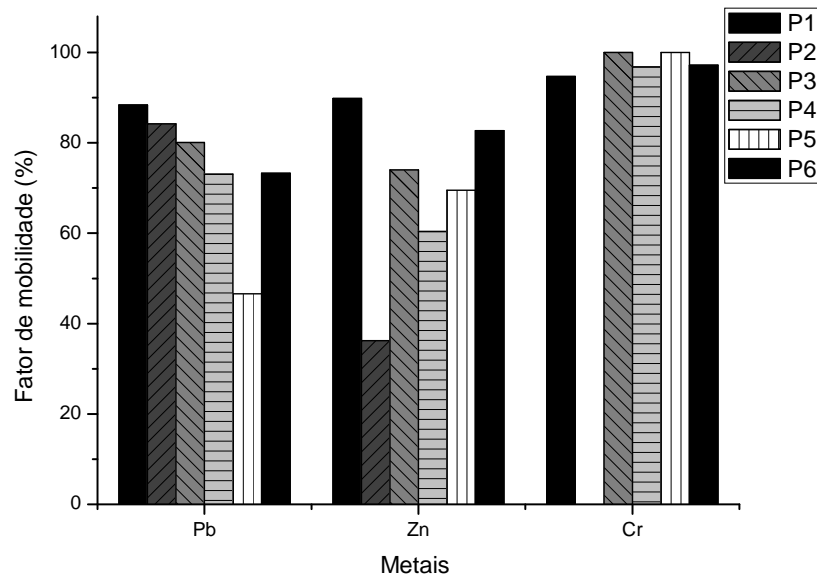
5.5 Mobilidade dos metais nos sedimentos de manguezais

Uma vez que as três primeiras frações geoquímicas tem capacidade potencial para a liberação dos metais no ambiente. A mobilidade integral dos metais em sedimentos pode ser calculada pelo uso do Fator de Mobilidade (FM) (COSTA et al., 2007). O resultado em percentagem do FM das amostras nos pontos de P1 a P6 está apresentado na Figura 13.

Elevados valores para o fator de mobilidade têm sido interpretados como indicativos de alta biodisponibilidade de metais em solos e sedimentos (OLIVEIRA 2009). Logo, nesse caso, a mobilidade dos metais apresentou uma média de 75 %.

Comparado com a mobilidade dos metais traço com dois corpos aquáticos localizados na Ilha do Maranhão, observa-se uma proximidade maior àqueles observados na Represa do Bacanga (CORRÊA, 2012), com média de 60 %, e mais distantes do estuário do rio Tibiri (da SILVA et al., 2013), com média de 10 %.

Considerando a mobilidade com o indicativo de presença antropogênica, o rio Paciência apresentou características mais próximas da poluída Represa do Bacanga. De acordo com os valores médios do FM apresentados, pode-se observar que a mobilidade dos metais nas amostras obedeceu a seguinte ordem: Cr (81,4 %) > Pb (74,9 %) > Zn (68,8 %) > Cu = Cd = Ni (abaixo de limite de detecção). Metais provenientes de atividades antropogênicas se acumulam no sedimento e correspondem às concentrações encontradas nas três primeiras frações do protocolo BCR. Deste modo, os resultados de fracionamento indicaram uma alta mobilidade dos metais nos sedimentos de manguezal do estuário do rio Paciência.

Figura 13 - Mobilidade dos metais Cr, Pb e Zn nos pontos P1 a P6 no estuário do rio Paciência

CONCLUSÃO

Capítulo 6

6. CONCLUSÃO

Os sedimentos do rio Paciência apresentaram condições levemente alcalinas e teor de matéria orgânica variando entre 11,9 a 14,3 %.

O potencial redox (Eh) negativo variando entre de -110 a -360, encontrado neste trabalho, evidenciou um ambiente altamente redutor e anaeróbico que são características típicas das regiões de manguezal.

A presença de elevada capacidade de troca catiônica (CTC) indica que esse estuário tem grande capacidade para trocar cátions na fração F1 e, portanto alto potencial para reter metais em seu sedimento.

Com respeito à qualidade dos sedimentos, podemos observar que, com exceção do Pb, os metais apresentaram valores de concentração abaixo do valor-guia TEL, região onde raramente ocorre efeito adverso à saúde da vida aquática. Por sua vez, o Pb ultrapassou esse limite e, portanto, representa uma situação de risco, embora não tenha atingido situação crítica. Por outro lado, a elevada mobilidade dos metais, próxima de 80 %, indica presença de fontes antropogênicas nesse compartimento ambiental.

A correlação elevada entre Eh e o conteúdo de Fe no extrato da fração redutível (F2) indica o decréscimo de ferro redutível, situação esperada, pois ocorre naturalmente em ambientes de manguezal, em que o Fe faz parte dos compostos dos sedimentos. Com isso, gerando um ambiente cada vez menos propício a formação de óxidos.

O perfil de distribuição dos metais em cada fração (F1, F2, F3 e F4) não apresentou nenhum comportamento crescente ou decrescente ao longo do perfil de profundidade do sedimento do rio Paciência, indicando que outras variáveis não abordados nesse trabalho podem estar influenciando a dinâmica desses metais traço no ambiente estuarino.

6.1 PERSPECTIVAS

Tendo em vista que os metais apresentaram elevada mobilidade no estuário manguezal do rio Paciência, recomenda-se aprofundamento do presente estudo mediante ensaios toxicológicos e avaliação biológica *in situ*.

Assim como, técnicas de fluorescência e difração de raio x, que poderão analisar em detalhes a composição química das argilas e da matéria orgânica dos sedimentos e relacioná-las as frações geoquímicas e mobilidades apresentadas.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

AGUIAR, I. E. Geoquímica de metais-traço em sedimentos superficiais nos estuários dos rios Ceará e Pacoti, CE. **Relatório (graduação e área de concentração geoquímica de ambientes costeiros)**, Universidade de Federal do Ceará. Fortaleza, p. 1-65. 2005.

ALMEIDA, C. A.; ROCHA, O. Estudo Comparativo da Qualidade dos Sedimentos dos Reservatórios do Rio Tietê (SP). **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 1, n. 2, p. 141-145, 2006.

ANDRADE, C. L. N.; CELINO, J. J.; GARCIA, K. S.; BARBOSA, R. M.; ESCOBAR, N. F. C. Biogeoquímica da matéria orgânica e metais em um manguezal na zona estuarina urbana, Bahia, Brasil. **Geonomos**, v. 20, n. 2, p. 34-43, 2012.

ARAIN, M. B.; KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; AFRIDI, H. I.; JALBANI, N.; SARFRAZ, R. A.; BAIG, J.; KANDHROA, A. G. A.; MEMON, M. A. Time saving modified BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake. **Journal of Hazardous Materials**, n.160, p. 235-239, 2008.

BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction **Analyst.**, n. 133, p. 25-46, 2008.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. São Paulo: Bookman, 2002.

BARROS, S. R. R. C. **Caracterização Ambiental e Investigação da presença de metais traço na coluna d'água e no sedimento do rio Piranhas**. 2010. p. 122. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, São Bento. 2010.

BEVILACQUA, J. E.; SILVA, I. S.; LICHTIG, J.; MASINI, J. C. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do rio Tietê, São Paulo. **Rev. Química Nova**, v. 32, p. 26-33, 2009.

BOSTELMAN, E. **Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil**. 2006. p. 20. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BURGUEÑO, L. E. T.; TEIXEIRA, L. dos S.; SILVA, J. B. da; DIAS, C. R. R. **Estudo da ocorrência de contaminantes nos sedimentos de dragagem, dispostos em bacias de sedimentação, no Porto de Rio Grande, RS**. 2009. Disponível em: < semengo.furg.br>, Acesso em: 21 nov. 2013.

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment (2012). Disponível em: <<http://ceqg-rcqe.ccme.ca>>. Acesso em: 13 ago. 2013.

CCME. **Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Canadian Council of Ministers of the Environment**. EPC-98E, 1995.

CHITOLINA, J. C.; SILVA, F. C, da; BARBIERI, V.; PODSCLAN, S. B. Extração sequencial e especiação de metais pesados no decorrer do processo de compostagem de resíduos sólidos domiciliares. **Holos Environment**, v. 2, p. 99-106, 2012.

CORRÊA, L. B. **Distribuição e fracionamento de metais traço nos sedimentos dos rios Anil e Bacanga, São Luís – MA**. 2012. p. 82. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2012.

COSTA, C. das N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Rev. Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 5, p. 1323-1328, 2007.

COTTA, J LO; REZENDE, M.O.O.; PIOVANI, M. R. Evaluation of metal content in sediments of the Betari River in the Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira: PETAR-, São Paulo, Brazil. **Rev. Química Nova**, n. 29: p. 40-45, 2003.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimentos do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo. **Rev. Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.

DA SILVA, G. S.; DO NASCIMENTO, A. S.; DE SOUSA, E. R.; MARQUES, E. P.; BRANDÃO, A. L. M.; CORRÊA, L. B.; SILVA, G. S. Distribution and Fractionation of Metals in Mangrove Sediment from the Tibiri River Estuary on Maranhão Island, Amazon Region. **Rev. Virtual Química**, v.6, n.2, p. 323-336, 2014.

ESPIG, S. A.; REIS, I. F.; ARAÚJO, E. P. Identificação do ecossistema mangue na Ilha do Maranhão através de técnicas de classificação utilizando imagens do sensor CCD-CBERS-2. In: XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, 13, 2007, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: INPE, p. 5731-5737, 2007.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3.ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2011.

FAGNANI, E.; GUIMARÃES, J. R.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. Sulfetos volatizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce. **Rev. Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1618-1628, 2011.

FAO. Status and trends in mangrove area extent worldwide. **Forest Resources Division**, Paris, 2003.

FURTADO, A. L. S.; LEAL, J. J. F.; BARROS, M. P. F. Metodologia para avaliação experimental da atividade da fauna bentônica. **Embrapa**, Brasil, 2007.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J E. S. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos – São Vicente. **Rev. Química Nova**, v. 31, n.1, p.10-19, 2008.

IMESC. INSTITUTO MARANHENSE DE ESTUDOS SOCIOECONÔMICOS E CARTOGRÁFICOS: **Situação Ambiental da Ilha do Maranhão**. São Luís, p. 57, 2011.

JACKSON, M. L. Soil chemical analysis. **New Jersey, Prentice Hall**, p. 498, 1958.

KABALA, C.; SINGH, B. R. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **J Environ Qual.**, n. 30, p. 485-495, 2001.

KRISTENSEN, E.; BOUILLON, S.; DITTMAR, T.; CYRLL. M. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. **Aquatic Botany**, v. 89, n. 2, p. 201-219, 2008.

LACERDA, L. D. Biogeoquímica de contaminantes no antropoceno. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 297-301, 2007.

LIMA, T. M. J.; TOGNELLA, M. P. Estrutura e função da manguezais: revisão conceitual. **Enciclopédia biosfera**, Centro Científico Conhecer, Goiânia, v.8, n.15; p. 1180, 2012.

MARCHAND, C.; ALLENBACH, M.; VERGES, L. E. Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New-Caledonia). **Geoderma**, New-Caledonia, v.1, n. 1, p. 1-38, 2011.

MARQUES, J. S. J.; RANGEL, T. P.; BRITO, F. P.; ALMEIDA M. G.; SALOMÃO, M. S. M. B.; GOBO, A. A. R.; SANTOS, L. P. S.; . CASTRO, C. M. V. A.; COSTA, M. F.; REZENDE, C. E. Geoquímica de metais em sedimentos da zona estuarina do complexo

industrial Porto de Suape, PE – Brasil. **Revista da Gestão Costeira Zona Managment**. v. 11, n. 4, p. 379 – 387, 2011.

MATOS, W. O.; NOBREGA, J. A.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocromica. **Rev. Química Nova**, v. 31, n. 6, p.1450–1454, 2008.

MELO, V. F.; ANDRADE, M.; BATISTA, A. H.; FAVARETTO, N.; GRASSI, M. T.; CAMPOS, M. S. Chumbo e Zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. **Rev. Química Nova**, v.35, n.1, p. 22-29, 2012.

MIDDELBURG, J. J.; NIEUWENHUIZE J.; SLIM F. J.; OHOWA, B. Sediment biogeochemistry in an East African mangrove forest (Gazi Bay, Kenya). **Biogeochemistry**, v. 133, n. 34, p. 133-155, 1996.

MINEROPAR. Minerais do Paraná S.A. Geoquímica de solo do Estado do Paraná – Horizonte B: **Relatório final de projeto**. Curitiba: Mineropar, 2005.

MOZETO, A. A. Critérios de qualidade de sedimentos (CQS) para metais pesados: Fundamentos teóricos e técnicos para implementação. **São Carlos: Laboratório de Bioquímica Ambiental**, UFCar, p. 86, 2001.

NEMATİ, K.; BAKAR, N. K. A.; ABAS, M. R.; SOBHANZADEH, E. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 1, p. 402-410, 2011.

NETO, A. A. B. Distribuição geoquímica de metais pesados em sistema de manguezais de ICAPUÍ – CE. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PETRÓLEO E GÁS, 2007, Campinas, SP. **Artigos e Resumos**, Campinas, SP: UFC, 2007.

NOALE, R. Z. **Avaliação do Risco Ambiental em sedimentos dos lagos do riacho Cambé em Londrina pela distribuição e metais**. **Dissertação** (dissertação). UEL, Londrina, 2007.

OLIVEIRA, O. M. C.; CRUZ, M. J. M.; QUEIROZ, A. F. S. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da baía de Camamu-Bahia. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 13, n. 2, p. 1-8, 2009.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático: Revisão. **Rev. Virtual de Química**, Fortaleza, v.3, n.2, p. 88-102, 2011.

ONOFRE, C. R. E.; CELINO, J. J.; NANO, R. M. W.; QUEIROZ, A. F. S. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Rev. Biologia e Ciências da terra**, Paraíba, v. 7, n. 2, p. 65-82, 2007.

OYEYIOLA, A. O.; OLAYINKA, K. O.; ALO, B. I. Comparison of three sequential extraction protocols for the fractionation of potentially toxic metals in coastal sediments. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 172, p. 319-327, 2011.

PADIAL, P. R. **Qualidade, heterogeneidade especial e biodisponibilidade de metais em sedimentos de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório de Guarapiranga, SP)**. 2008. p. 109. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PASSOS, E. A. Metal Fractionation in sediments of the Sergipe River, Northeast, Brazil. **J. Braz. Chem Soc**, v. 22, n. 5, p. 828-835, 2011.

PEREIRA, J. C.; SILVA, A. K. G.; JÚNIOR, H. A. N.; SILVA, E. P.; LENA, J. C. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. **Rev. Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1259-1255, 2007.

POLLETO, C.; CASTILHO, Z. C. Impacto por poluição difusa de sedimentos em bacias urbanas. **In: POLLETO, C. (Org.) Ambientes e Sedimentos**. Porto Alegre, p. 193-227, 2008.

RAMOS, S. Manguezais da Bahia: breves considerações. **Editus**, Ilhéus, p. 104, 2002.

RAURET, J. F.; LOPEZ-SANCHEZ, A.; SAHUQUILLO, R.; RUBIO, C.; DAVIDSON, A. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **Journal of Environmental Monitoring**, n.1, p. 57-61, 1999.

REZENDE, P. S. **Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da bacia hidrográfica do rio São Francisco**. 2009. p. 128. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química Analítica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

ROCHA, J.C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004.

SCHNITZLER, P.C.; GRASSI, M.T.; QUINAIA, S.P. Aplicação de planejamento fatorial a protocolo de extração e fixação de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) em amostras de sedimentos. **Rev. Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1315-1320, 2009.

SEDNET - European Sediment Research Network. **Sediment Management – An Essential Element of River Basin Management plans**, 2007.

SILVA JÚNIOR, M. G.; CASTRO, A. C. L.; SOARES, L. S.; FRANÇA, V. L. Relação peso-comprimento de espécies de peixes do estuário do rio Paciência da ilha do Maranhão, Brasil. **Boletim do laboratório de hidrobiologia**, n. 20. p. 31-38, 2007.

SILVA, C. M. **Estudo Geoquímico de Sedimentos Superficiais da Baía de Camamú-BA** (dissertação). Salvador, 2010.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M. de; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. (Orgs.) **Decifrando a Terra**. São Paulo: Companhia Editora Nacional, p. 90, 2009.

U. S. EPA. Methods for collection, storage and manipulation of sediment for chemical and toxicological analyses: Technical Manual. EPA 823-B-01-002. U.S. **Environmental Protection Agency, Washington**, 2001.

VAZ, A. J.; LIMA, I. V. Imunotoxicologia dos metais. **In:** CHASIN, A. A. M. e AZEVEDO, F. A. (editores). **Metais: Gerenciamento da Toxicidade**. São Paulo, Intertox. p. 554, 2003.

WASSERMAN, J. C.; WASSERMAN, A. A. **In:** **Poluição Marinha**, 1st ed.; NETO, J. A. B.; WALLNER - KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. Eds.; Interciência: Rio de Janeiro, 2008.

ZAGATTO. P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações**. São Carlos: RIMA, São Carlos, p.478, 2006.

GLOSSÁRIO

GLOSSÁRIO

Água intersticial: águas encontradas nos interstícios (poros) de um sedimento, solo ou rocha.

Atividade antropogênicas: são aqueles derivados de atividades humanas, em oposição a aqueles que ocorrem em ambientes naturais sem influência humana. É utilizado no contexto de externalidades ambientais na forma de resíduos químicos ou biológicos que são produzidos como subprodutos de atividades humanas.

Bioacumulação: é o processo através do qual os seres vivos absorvem e retêm substâncias químicas no seu organismo; pode ser de uma forma direta através do ambiente que os envolve (bioconcentração) e indiretamente a partir da alimentação (biomagnificação).

Biomagnificação: é o aumento na concentração de um contaminante a cada nível da cadeia alimentar. Esse fenômeno ocorre porque a fonte de alimento para organismos de um nível superior na cadeia alimentar é progressivamente mais concentrada, aumentando assim a bioacumulação no topo da cadeia alimentar.

Carcinogênico: refere-se a qualquer substância, isótopo, radiação ou outro agente físico ou biológico que provoque, agrave ou sensibilize o organismo para o surgimento de um câncer.

Estuário: é a parte de um rio que se encontra em contato com o mar, ou seja, é uma região semifechada do oceano influenciada pelas descargas de água doce de terra, quer seja um ou mais rios, ou apenas da drenagem do continente.

Eutrofização: adição em excesso de um ou mais compostos orgânicos ou inorgânicos ao meio ambiente aquático, levando a uma elevação anormal nas suas concentrações.

Fator limitante: qualquer fator ambiental que exista abaixo do ótimo, e que impede o organismo de alcançar plenamente o seu potencial biótico.

Genotóxicos: agente que produzem efeitos nocivos sobre o ADN (ácido desoxirribonucleico) um composto orgânico cujas moléculas contêm as instruções genéticas que coordenam o desenvolvimento e funcionamento de todos os seres vivos e alguns vírus.

Materiais alóctones – materiais orgânicos de origem externa ao local onde se encontram depositada (materiais originados fora do local de acumulação).

Materiais autóctones – materiais orgânicos provenientes do mesmo lugar em que se acham depositados, ou seja, formados no mesmo sítio de crescimento dos vegetais que lhes deram origem, sem que tenha ocorrido qualquer transporte.

Teratogênico: um teratógeno é qualquer agente que possa produzir uma anomalia congênita ou elevar a incidência de uma anomalia na população. É definido como qualquer substância, organismo, agente físico ou estado de deficiência que, estando presente durante a vida embrionária ou fetal, produz uma alteração na estrutura ou função da descendência.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Percentagem dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn das amostras de perfil de profundidade dos pontos P1, P2 e P3 no sedimento estuarino manguezal do rio Paciência, ilha do Maranhão.

Tabela 8 - Percentagem de metais das amostras de perfil vertical de sedimentos do estuário do rio Paciência

Pontos de amostragem	Amostras (cm)	Metais (%)																											
		Pb				Zn				Ni				Cu				Cr				Cd							
		F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4				
P1	5	50.1	34.1	4.2	11.6	40.1	37.5	12.2	10.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	94.7	5.3	0	0
	15	38.3	33.4	16.5	11.8	32.8	40.6	16.5	10.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	93.2	6.8	0	0
	25	10.6	45.8	22	25.8	29.6	38.2	17.8	14.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	96.5	3.4	0	0
	35	0	43.8	46.2	10	46.6	41.3	7.7	4.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
	45	12.2	22.7	47.4	17.7	28.9	50.9	2.1	17.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
P2	5	14.3	12.4	57.5	15.8	36.2	0	0	63.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	15	0	52.9	33.2	13.9	12.6	71.7	0	15.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	25	27.4	27.2	30.1	15.3	0	89.5	0	10.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	35	17.2	33.9	10.7	38.2	28.5	42.3	0	29.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	45	17.7	25	50.2	7	18.4	32.4	44.4	4.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
P3	5	24.1	20.8	35.2	19.9	0	23.2	50.8	26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
	15	19.7	20.6	50	9.7	18.1	35.7	26	20.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
	25	49.8	0	0	50.2	0	20.1	59.2	20.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
	35	25.7	0	33.7	40.6	0	0	43.8	56.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
	45	0	0	0	100	0	0	71.6	28.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0

APÊNDICE B – Percentagem dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn das amostras superficiais dos pontos P4, P5 e P6 no sedimento estuarino manguezal do rio Paciência, ilha do Maranhão.

Tabela 9. Percentagem de metais dos pontos de amostragem superficial de sedimentos do estuário do rio Paciência

Pontos de amostragem	Metais (%)																							
	Pb		Zn		Ni		Cu		Cr		Cd													
	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2												
P4	0	27.5	45.6	26.9	0	31.8	28.6	39.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
P5	7.1	17.1	22.4	53.4	0.8	20.7	48	30.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P6	21.1	0	52.2	26.6	15.1	24.8	42.8	17.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

APÊNDICE C – Exemplo do cálculo de percentagem dos metais no sedimento estuarino manguezal do rio Paciência, ilha do Maranhão.

Quadro 3 - Cálculo de percentagem do Pb na amostra de 5 cm de profundidade do estuário manguezal do rio Paciência

Amostra	Profundidade	Frações ¹	Concentração ²	Vol. Frações ³	Fator ⁴	mg Pb/kg sed ⁵	% ⁶
Ponto de coleta P1	5 cm	F1	0,581	0,04	1000	23,246	50,062
		F2	0,396	0,04	1000	15,857	34,149
		F3	0,039	0,05	1000	1,9327	4,162
		F4	0,539	0,01	1000	5,399	11,627

1. Frações do método BCR da extração química sequencial de metais, para 1 g de sedimento.
2. Concentrações obtidas pela espectrometria de emissão ótica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).
3. Volume em mL dos reagentes adicionado nas amostras para a extração dos metais nas frações (método BCR).
4. Conversão para kg de sedimento.
5. Multiplicação (concentração do ICP-OES x Vol. Frações x Fator de correção).
6. % = Concentração dos metais (Mg Cu/Kg sed)/soma das concentrações (Mg Cu/Kg sed) das quatro frações (F1, F2, F3 e F4) X 100.