

**DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO DO Hg EM SEDIMENTOS DO RIO PARAÍBA DO SUL – RJ, BRASIL****Beatriz Ferreira Araujo\***, **Marcelo Gomes de Almeida**, **Thiago Pessanha Rangel** e **Carlos Eduardo de Rezende<sup>#</sup>**  
Centro de Biociências e Biotecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 28013-600 Campos – RJ, Brasil

Recebido em 09/04/2014; aceito em 13/08/2014; publicado na web em 06/10/2014

DISTRIBUTION AND FRACTIONATION OF Hg IN SEDIMENTS FROM THE PARAÍBA DO SUL RIVER – RJ, BRAZIL. Mercury distribution and fractionation were determined in sediments from the Paraíba do Sul River – RJ, Brazil. Total mercury concentration ranged from 1 to 158 ng g<sup>-1</sup>. Hg associated with the weakly bound fraction was dominant in the estuarine areas (main - 60% and secondary - 55%); followed by fluvial end member (48%) and mangrove (18%). These results reinforce the mercury availability to fluvial and estuarine areas and emphasize the key role played by mangroves as an efficient biogeochemical barrier. In conclusion, the continuous reduction of the mangrove ecosystem around the world can exacerbate the damage resulting from the mercury accumulation.

Keywords: mercury; sediments; Paraíba do Sul river.

**INTRODUÇÃO**

O mercúrio (Hg) é um metal presente em baixas concentrações no ambiente, proveniente de fontes naturais e antropogênicas.<sup>1</sup> Este elemento tem sido listado como um poluente global devido a sua ampla distribuição, elevada toxicidade e significativo tempo de residência nos compartimentos ambientais.<sup>2</sup> As fontes de emissão de mercúrio para o ambiente, assim como sua magnitude, determinam seu ciclo local, regional e global. O ciclo global compreende a visão integrada dos níveis de mercúrio nas diferentes matrizes ambientais, fatores biogeoquímicos que contribuem para a conversão entre as espécies e o seu fluxo nos reservatórios considerando médias mundiais.<sup>3</sup> Por outro lado, os ciclos locais e regionais são termos relativos à área na qual a deposição atmosférica abrange geralmente de 100 a 200 km a partir da fonte.<sup>4</sup> Nesse contexto, o rio Paraíba do Sul no estado do Rio de Janeiro é um sistema onde historicamente o uso do mercúrio tem sido documentado devido à atividade agrícola e garimpo de ouro. A atividade agrícola tornou-se a mais importante fonte de Hg para esta porção inferior da bacia através da utilização de fungicidas organomercuriais,<sup>5</sup> enquanto o garimpo teve início na década de 80 e até hoje tem sido documentado esporadicamente. Assim, os impactos da utilização de fungicidas organomercuriais e do garimpo na região estão totalmente inseridos dentro dos ciclos local e regional do mercúrio, respectivamente. Além disso, a queima promovida durante o corte de cana de açúcar acelera o processo de remobilização do Hg do solo para a atmosfera, contribuindo para a ampla distribuição desse elemento na região.<sup>6</sup> Apesar do pouco tempo de operação, o garimpo promoveu um impacto significativo do mercúrio em sedimentos de rios da bacia do Paraíba do Sul.<sup>6</sup> Outro estudo realizado por Lacerda e colaboradores<sup>7</sup> na plataforma continental nas estações em frente a desembocadura do rio Paraíba do Sul observou concentrações de Hg no sedimento de 145±30 ng g<sup>-1</sup> acima do limite TEL estabelecido pelo NOAA 2008 (130 ng g<sup>-1</sup>), o qual pode promover efeitos adversos à comunidade biológica.<sup>8</sup>

O mercúrio pode ser encontrado no ambiente aquático nas formas dissolvida e particulada, com dois principais estados de oxidação: mercúrio elementar (Hg<sup>0</sup>) e o íon mercúrico (Hg<sup>+2</sup>), forma mais abundante com forte afinidade por ligantes orgânicos e inorgânicos.<sup>3</sup> Essas diferentes espécies apresentam solubilidade,

reatividade e toxicidade diferentes, consequentemente, comportam-se distintamente, provocando impactos nos ecossistemas através da formação de espécies inertes no ambiente (ex: HgS) e espécies extremamente reativas (ex: metilmercúrio).<sup>9</sup> As formas reativas de mercúrio (Hg<sup>+2</sup>) liberadas para o ambiente podem ser convertidas, através de processos biológicos, em metilmercúrio (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>), uma forma orgânica tóxica para biota. A capacidade do metilmercúrio de biomagnificar na cadeia alimentar em meio aquático é uma das maiores razões para a preocupação sobre a emissão/mobilização do mercúrio no ambiente.<sup>10</sup> A acumulação dessas espécies nos sedimentos depende essencialmente de fatores como o aporte, transporte e transformações físico-químicas, que resultam no seu potencial de biodisponibilidade.<sup>11</sup> Nesse contexto, a especiação do Hg é mediada por processos diagenéticos recentes nos sedimentos, que podem ser controlados por fatores bióticos (ex. bioturbação, metilação mediada por bactérias) e abióticos (ex. mudanças de pH e potencial de oxidação-redução).<sup>12</sup> Além disso, fatores como a natureza geoquímica (ex.: tamanho das partículas, quantidade e qualidade da matéria orgânica (MO) e espécies complexantes) estão diretamente relacionados ao comportamento deste elemento no ambiente.<sup>13</sup>

A extração sequencial de mercúrio em sedimentos tem sido muito estudada, uma vez que o conhecimento das formas químicas tem um papel fundamental na toxicidade e na capacidade de bioacumulação nos organismos.<sup>11,14</sup> A concentração de Hg total nos sedimentos é considerada insuficiente para estimar o impacto desse elemento no ambiente, podendo ou não se associar a diversos suportes geoquímicos, aos quais possuem diferentes mobilidades, biodisponibilidade e potenciais de toxicidade.<sup>15</sup> Neste contexto, o fracionamento geoquímico operacional funciona seletivamente de acordo com os reagentes e/ou processos usados no isolamento das espécies químicas de interesse e tem como objetivo medir seletivamente a distribuição de metais em solos e sedimentos, constituindo uma ferramenta importante de verificação da disponibilidade associada a cada metal.<sup>15-17</sup> No presente estudo, estamos considerando duas frações: 1) o Hg fracamente ligado, o qual é representado por espécies inseridas na fração não-litogênica (retidas nos sítios de troca catiônica, associadas a carbonatos e fracamente adsorvidas à matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn)<sup>18</sup> e 2) a extração total, que compreende todo Hg contido no sedimento (abrangendo as associações entre o Hg e seus diferentes suportes geoquímicos incluindo a fração litogênica). O objetivo do presente estudo é determinar a distribuição e o fracionamento do Hg nos sedimentos da Porção inferior do rio

\*e-mail: bfaraujo@yahoo.com.br

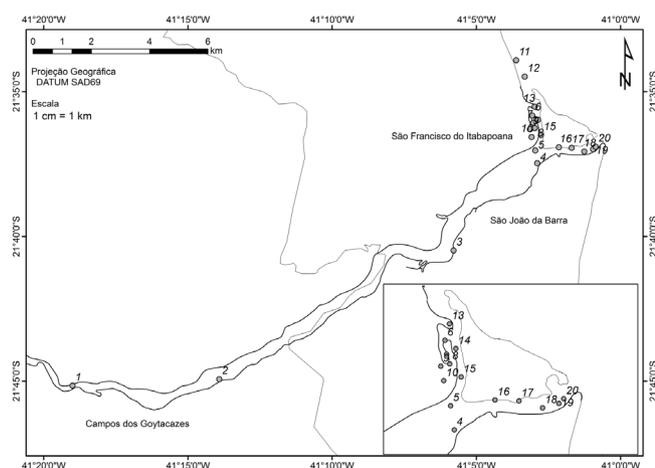
<sup>#</sup>e-mail alternativo para correspondência: crezende@uenf.br

Paraíba do Sul (RPS), levando-se em consideração seus suportes geoquímicos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Área de estudo e amostragem

A bacia do Paraíba do Sul drena uma das regiões mais desenvolvidas do país, abrangendo parte dos Estados de São Paulo, Minas Gerais e Estado do Rio de Janeiro, onde deságua no Oceano Atlântico. Engloba cerca de 180 municípios, 36 dos quais estão parcialmente inseridos na bacia, percorrendo uma área total de 57.300 km<sup>2</sup> com uma extensão de 1145 km.<sup>19</sup> A amostragem foi realizada na porção final do Baixo Paraíba do Sul em agosto de 2006, sendo distribuída ao longo de 4 regiões: porção fluvial, manguezal e estuário, dividido em estuário principal e estuário secundário, cada qual com 5 pontos de coleta, totalizando 20 pontos de amostragem (Figura 1).



**Figura 1.** Localização das 20 estações amostradas na porção fluvial, mangue e estuário do rio Paraíba do Sul

### Processamento das amostras

Os sedimentos foram coletados com auxílio de draga com uma profundidade variando de 0,7 a 3,5 m de profundidade da coluna d'água, integrando 5 sub-amostras de 0-10 cm de profundidade em um raio de 10 m, acondicionadas em sacos plásticos e conservados em freezer. No laboratório as sub-amostras foram homogêneas formando-se um total de 20 amostras compostas. Os sedimentos foram separados por via úmida na fração <2 mm (frações areia, silte e argila), com auxílio de peneira e água ultra pura,<sup>20</sup> sendo posteriormente acondicionados em tubos tipo falcon e liofilizados. Após essa etapa as amostras foram moídas e homogêneas em moinho de bolas (*Fritsch Pulverisette 6 Classic Line*) a 500 rpm durante 10 min. A fração <2 mm foi escolhida pois tem grande importância ecotoxicológica, retratando as condições a que os organismos estão expostos. Todas as análises foram realizadas para as 20 amostras compostas, utilizando-se triplicatas analíticas a cada 5 amostras.

### Parâmetros físico-químicos

Em todas as estações de coleta (20 pontos) foram determinados os seguintes parâmetros físico-químicos na superfície da coluna d'água com medição direta no campo: pH (potenciômetro portátil com eletrodo de Ag/AgCl, marca Digimed modelo DM-PV); condutividade e temperatura (Conduvímeter portátil com eletrodo, marca WTW modelo LF96).

### Reagentes

Utilizaram-se reagentes com grau e pureza analítica (Merck) e as soluções foram preparadas com água ultra pura (Millipore Milli-Q Gradient A10 System).

### Granulometria

A granulometria foi realizada nas 20 amostras na fração <2 mm e determinada através do analisador de partículas por difração a laser (Shimadzu SALD-3101). Com os resultados obtidos foram calculadas as porcentagens correspondentes a cada fração granulométrica.<sup>21</sup>

### Carbono orgânico

O carbono orgânico foi determinado em um Analisador Elemental CHNS/O Perkin Elmer (2.400 Series II), após as amostras serem descarboxadas com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> diretamente nos recipientes de prata. As análises foram feitas em duplicata, apresentando uma exatidão de aproximadamente 95% através do padrão certificado marinho (NIST 2702).<sup>22</sup>

### Metais

#### Al, Fe e Mn

A determinação do Al, Fe e Mn totais foi realizada a partir de 0,3 g de amostras secas, as quais foram acondicionadas em bombas de teflon com a adição de ácidos concentrados (7 mL de HNO<sub>3</sub> [65%], 6 mL de HF [48%] e 3 mL de HCl [37%]) por 12 h em bloco digestor (130 °C) e outra adição de 7 mL de água régia (HCl:HNO<sub>3</sub>; 3:1) por mais de 12 h. Após essa etapa, as amostras foram secas e retomadas em 10 mL de HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. O extrato foi filtrado em papel Whatman 40 e aferido a 25 mL com HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.<sup>23</sup> A fração reativa dos metais (Al, Fe e Mn) foi obtida a partir da adição da solução ácida (HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>) em um período de 24 h com posterior centrifugação e separação do sobrenadante, o qual foi filtrado.<sup>24</sup> A determinação das concentrações de metais totais (compreende todas as formas de associações dos metais a matriz elementar) e reativos (engloba os metais com ligações fracas ao sedimento como retidos nos sítios de troca catiônica, associados a carbonatos e fracamente adsorvidos à matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn) foi realizada utilizando-se o IPC-AES (Varian-Liberty Series II), trabalhando com os seguintes limites de detecção: Mn 0,1 µg g<sup>-1</sup>; Fe 0,2 µg g<sup>-1</sup> e Al 0,2 µg g<sup>-1</sup>.

#### Hg

A extração do mercúrio total foi baseada na metodologia descrita por Bastos e colaboradores,<sup>25</sup> onde em 1 g de sedimento foram adicionados 2 mL de água deionizada e 5 mL de água régia, os tubos de vidro com dedo frio foram levados em bloco digestor por 60 min a 60 °C, foram então adicionados 5 mL de KMnO<sub>4</sub> a 5%, retornando ao bloco de digestor por mais 30 min. Após o resfriamento, os extratos foram titulados com NH<sub>2</sub>OH.HCl a 12%. A extração do Hg reativo foi feita a partir da acidificação de 1 g de amostra com 40 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e posterior centrifugação.<sup>24</sup> No sobrenadante obtido foi adicionado 5 mL de KMnO<sub>4</sub> a 5% e NH<sub>2</sub>OH.HCl a 12%. O extrato final para as duas etapas foi filtrado em papel Whatman 40 e aferido até 25 mL com água ultra pura. A leitura foi realizada pelo Analisador de Hg, Quick Trace M-7500 da CETAC. O coeficiente de variação analítico entre réplicas foi inferior a 10% e a exatidão calculada através de padrão certificado (NIST 1646a) ficou acima de 90% para todos os metais. O limite de detecção do método foi de 0,5 ng g<sup>-1</sup>.

## Análises estatísticas

O tratamento estatístico foi aplicado através de dois tipos de testes: Correlação de Spearman (correlação não paramétrica) e análise de componentes principais, obtidos por intermédio do programa Statistics for Windows versão 7.0 (StatSoft, Inc).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de condutividade, pH e temperatura variaram de 61 a 51300  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ; 6,6 a 8,8 e 20,8 a 22,8 °C, respectivamente (Tabela 1). A grande variabilidade observada nos valores de condutividade e pH pode ser explicada pelo gradiente do rio para o oceano (Figura 1), onde mudanças são esperadas devido à influência marinha. Esses parâmetros podem controlar a especiação de metais em solução através de mudanças na força iônica e concentração de íons  $\text{H}^+$ , na qual pode propiciar uma passagem dos metais na forma particulada para dissolvida, tornando-os mais disponíveis.<sup>26</sup>

A fração silte+argila foi predominante na região do mangue (65%), seguida da porção fluvial (41%), estuário principal (21%) e secundário (13%) (Tabela 2). A predominância de sedimentos mais finos na região do mangue é explicada pela barreira física que este ecossistema desempenha no transporte de sedimentos, assim como por processos de floculação de coloides orgânicos e inorgânicos.<sup>27-29</sup> Em contrapartida, os menores teores de silte+argila observados nos estuários secundário e principal podem ser atribuídos à maior influência marinha. O mesmo padrão de distribuição granulométrica foi observado em trabalhos anteriores realizados nesta região.<sup>6,30</sup>

Os teores de carbono orgânico (Corg) variaram de 0,05 a 2,77%, sendo os maiores valores observados no mangue ( $1,77 \pm 0,97\%$ ) e os menores no estuário secundário ( $0,33 \pm 0,39\%$ ) (Tabela 2). Os manguezais estão entre os ecossistemas mais produtivos quando comparados a outros terrestres ou aquáticos, além disso essa região

possui uma cobertura vegetal densa.<sup>31</sup> Por outro lado, na porção fluvial a vegetação original foi totalmente suprimida pela ocupação humana, sendo composta por pastagens e plantações de cana-de-açúcar.<sup>32</sup>

Em relação aos metais, os valores de Al, Fe e Mn variaram de 3,2 a 27,8  $\text{mg g}^{-1}$ ; 3,1 a 52,1  $\text{mg g}^{-1}$  e 50 a 1050  $\mu\text{g g}^{-1}$  (total), e de 0,4 a 4,2  $\text{mg g}^{-1}$ ; 0,6 a 18,2  $\text{mg g}^{-1}$ ; 18 a 985  $\mu\text{g g}^{-1}$  (reativo), respectivamente (Tabela 2). As maiores concentrações médias de Al foram encontradas no mangue, seguido da porção fluvial, estuário principal e secundário. Por outro lado, esse padrão foi diferente para o Fe e o Mn. Os valores de Fe foram maiores no mangue e porção fluvial, sendo a menor concentração média observada no estuário secundário. As maiores concentrações médias de Mn foram obtidas na porção fluvial, seguida de mangue e estuário principal. As percentagens médias das frações reativas de Al, Fe e Mn em relação a suas concentrações totais obtidas para as regiões foram, respectivamente: estuário secundário (15%; 35% e 95%) > mangue (12%; 33% e 95%) > porção fluvial (11%; 27% e 87%) > estuário principal (6%; 22% e 48%) (Tabela 2).

Os valores mais elevados de Al, Fe e Mn e suas frações reativas foram observados com o aumento da fração Silte+argila, o que era esperado já que partículas finas possuem grande área superficial e apresentam em sua maioria concentrações significativas de substratos geoquímicos reativos.<sup>6</sup> Além da influência granulométrica, as baixas concentrações observadas nas regiões do estuário principal e secundário refletem a influência marinha que estes canais sofrem.<sup>29</sup> As concentrações médias dos metais totais Al, Fe e Mn foram comparadas com estudos anteriores realizados na mesma área, sendo as coletas realizadas entre novembro de 1999 e setembro de 2000<sup>6</sup> e 1995.<sup>30</sup> As concentrações relatadas por Almeida e Souza<sup>6</sup> foram mais elevadas em todas as regiões em comparação ao presente estudo, com exceção da porção fluvial onde os valores de Fe e Mn foram muito similares. Molisani e colaboradores<sup>30</sup> encontraram concentrações superiores aos dois estudos, no entanto deve-se considerar que os autores utilizaram uma fração diferente (<63  $\mu\text{m}$ ) dos estudos em questão.

**Tabela 1.** Parâmetros físico-químicos e coordenadas dos pontos da área de estudo

Região	Pontos	Latitude	Longitude	Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	pH	Temperatura (°C)
Porção Fluvial	1	21S 45' 09"	41W 18' 59"	83	7	22,8
	2	21S 44' 56"	41W 13' 55"	85	6,9	20,8
	3	21S 40' 29"	41W 05' 47"	85	7,1	22,1
	4	21S 37' 28"	41W 02' 53"	148	7	21,4
	5	21S 37' 02"	41W 02' 57"	61	6,9	21,1
Mangue	6	21S 33' 55"	41W 03' 37"	4130	7,2	21,7
	7	21S 34' 29"	41W 03' 19"	3950	7,1	21,3
	8	21S 35' 31"	41W 02' 58"	3210	6,9	21,2
	14	21S 35' 58"	41W 02' 52"	3490	7	21
	15	21S 36' 30"	41W 02' 46"	108	7,1	20,9
Estuário Secundário	9	21S 35' 49"	41W 03' 04"	3040	6,7	21,8
	10	21S 36' 05"	41W 03' 02"	4300	6,8	21,9
	11	21S 36' 16"	41W 02' 58"	4430	6,7	21,8
	12	21S 36' 18"	41W 03' 08"	9310	6,6	21,8
	13	21S 36' 34"	41W 03' 05"	3650	6,7	21,7
Estuário Principal	16	21S 36' 55"	41W 02' 08"	26500	7,9	21
	17	21S 36' 57"	41W 01' 42"	32300	8	21
	18	21S 37' 04"	41W 01' 16"	51300	8	21,4
	19	21S 36' 59"	41W 00' 57"	45700	8,1	21,4
	20	21S 36' 54"	41W 00' 52"	43700	8,8	22,8

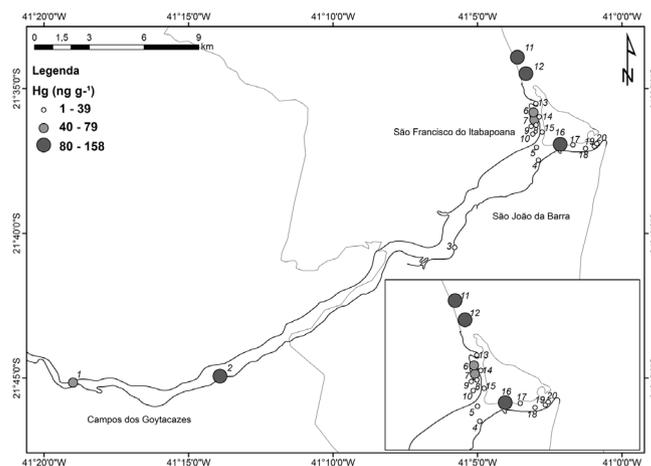
**Tabela 2.** Concentrações médias, medianas, desvio padrão (DP) e intervalo de Silte+argila, Corg, Al, Fe, Mn e Hg total e reativo nos sedimentos do rio Paraíba do Sul

Regiões		Silte+argila (%)	Carbono Orgânico (%)	Al Total (mg g <sup>-1</sup> )	Fe Total (mg g <sup>-1</sup> )	Mn Total (µg g <sup>-1</sup> )	Hg Total (ng g <sup>-1</sup> )	Al Reativo (mg g <sup>-1</sup> )	Fe Reativo (mg g <sup>-1</sup> )	Mn Reativo (µg g <sup>-1</sup> )	Hg Reativo (ng g <sup>-1</sup> )
Porção Fluvial	Média± DP	40 ± 25	0,64 ± 0,71	14,8 ± 9,1	21,3 ± 17,0	372 ± 385	56,1 ± 57,0	1,7 ± 0,9	5,7 ± 4,0	325 ± 375	26,9 ± 26,8
	Mediana	31	0,34	13,2	14,1	246	29,3	1,1	4,2	213	18,5
	Intervalo	14-74	0,25-1,92	4,1-17,0	12,3-51,9	94-1050	22,2-158,3	1,1-3,2	3,1-13,1	52-985	10 - 74,3
Mangue	Média±DP	65 ± 28	1,77 ± 0,97	18,6 ± 7,0	29,1 ± 17,0	300 ± 281	73,3 ± 45,1	2,3 ± 1,0	9,4 ± 5,0	258 ± 302	13,8 ± 15,7
	Mediana	84	2,12	14,4	28,9	258	74,3	2,2	9,9	212	5,6
	Intervalo	23-84	0,18 - 2,69	12,8-27,8	4,7-45,8	50-769	5,2-117	0,8-3,7	2,1-14,8	18-769	0,5-35,9
Estuário Secundário	Média±DP	13 ± 16	0,33 ± 0,39	5,1 ± 3,0	8,2 ± 3,0	142 ± 78	15,3 ± 12,3	1,2 ± 0,5	3,1 ± 2,2	117 ± 91	8,3 ± 7,4
	Mediana	9	0,25	4,3	8,1	120	17,4	1,2	3,1	62	12
	Intervalo	1-41	<0,05-1,00	3,2-11,4	3,1-12,4	61-230	1,20-29,4	0,5-1,5	0,7-5,3	53-218	0,5-14,3
Estuário Principal	Média±DP	21 ± 36	0,62 ± 1,20	10,3 ± 8,3	14,1 ± 21,2	225 ± 360	30,2 ± 56,1	1,4 ± 2,1	5,3 ± 8,1	208 ± 369	17,3 ± 34,4
	Mediana	4	0,08	7,1	4,3	62	6,3	0,9	1,3	42	0,5
	Intervalo	<1-86	<0,05-2,77	3,41-24,5	3,2-52,1	52-868	1,10-130	0,4-4,2	0,6-18,2	25-868	0,5-78,8

Essa tendência de diminuição nas concentrações desses metais nos últimos anos ou a mudança no aporte desses metais para o sistema no período em questão pode estar relacionada a melhoria no tratamento de efluentes das empresas ao longo da Bacia e ao implemento de fiscalização por órgãos ambientais. Neste período várias indústrias da região, principalmente as sucro-alcooleiras, pararam suas atividades produtivas e houve também uma redução da área de plantio de cana, que em geral pode representar uma forte contribuição para vários dos elementos analisados através dos insumos agrícolas utilizados neste tipo de atividade.

A fração reativa em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> extrai os metais correspondentes à fração não-litogênica na qual se inserem os retidos nos sítios de troca catiônica, associados a carbonatos, fracamente adsorvidos a matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn).<sup>18,33</sup> Pode-se inferir que os sedimentos analisados apresentam-se enriquecidos de oxi-hidróxidos de Mn-Fe-Al devido à comparação das frações reativas com as concentrações totais. O Mn foi o metal que apresentou maior percentagem de óxidos, seguido do Fe e do Al. Este resultado pode ser justificado pelo Mn ser um metal facilmente mobilizado em condições anóxicas ou por mudanças no pH. Por outro lado, se as condições são invertidas este gera um precipitado de elevada área superficial. O mesmo comportamento também é observado para o Fe, no entanto, este elemento é menos sensível em comparação ao Mn.<sup>34</sup> Em relação às frações reativas, a ordem obtida pelo presente estudo foi a mesma observada por Almeida & Souza<sup>6</sup>, onde os autores encontram as maiores porcentagens médias de Al, Fe e Mn reativos no estuário secundário (25%, 47%, 71%), seguido da porção fluvial (18%, 48%, 71%) e estuário principal (21%, 56%, 65%), respectivamente. No entanto, comparando-se os valores, as concentrações de Al e Fe foram maiores e as de Mn menores (Tabela 2). Além disso, em um estudo de relações entre mercúrio e oxi-hidróxidos em sedimentos de nove lagos fluviais do Pantanal realizado por Hylander *et al.*,<sup>35</sup> os autores observaram porcentagens médias de 15%, 50% e 80% para Al, Fe e Mn, respectivamente. Em comparação ao presente estudo a percentagem média de Al está similar (12%), sendo mais elevada para Fe (31%) e menor para Mn (96%). Vale ressaltar que os sedimentos do Pantanal possuem origem litogênica e pedologia distinta em sua bacia de drenagem comparação ao rio Paraíba do Sul. Em adição, o extrator do presente estudo foi diferente (HCl 1 mol L<sup>-1</sup>) do extrator utilizado por Almeida e Souza<sup>6</sup> (cdb-citrato, ditionato e bicarbonato) e do utilizado por Hylander *et al.*<sup>35</sup> (ácido oxálico).

As concentrações de Hg total na área de estudo variaram de 1,1 a 158 ng g<sup>-1</sup>. A região do mangue apresentou elevadas concentrações médias de Hg Total (73,3 ± 45,1 ng g<sup>-1</sup>), seguido da porção fluvial (56,1 ± 57,0 ng g<sup>-1</sup>), estuário principal (30,2 ± 56,1 ng g<sup>-1</sup>) e secundário (15,3 ± 12,3 ng g<sup>-1</sup>) (Tabela 2). Os pontos localizados na porção fluvial (ponto 2: 158 ng g<sup>-1</sup>) e no canal principal (ponto 16: 130 ng g<sup>-1</sup>), apresentaram as maiores concentrações de Hg total (Figura 2).

**Figura 2.** Mapa com as concentrações de Hg total nos pontos amostrados no rio Paraíba do Sul

Os ambientes de manguezal propiciam condições favoráveis para retenção de metais.<sup>29</sup> Nesses ambientes o mercúrio tende a formar compostos insolúveis, principalmente na forma de sulfetos e complexos estáveis com a matéria orgânica, se ligando à superfície das partículas do sedimento, permitindo a acumulação deste elemento nesta região.<sup>11</sup> Vários estudos tem caracterizado este ecossistema como uma barreira biogeoquímica para diversos poluentes devido aos intensos processos biogeoquímicos e termodinâmicos (ex: mudanças no potencial oxi-redução nos ciclos de maré) que ocorrem na interface água-sedimentos.<sup>28,36</sup> Outro fator importante é que nesta região existe uma riqueza de matéria orgânica associada a altos teores de sedimentos finos, justificando as elevadas concentrações de Hg encontradas no mangue em comparação às demais regiões (Tabela 2). Vários trabalhos têm relatado o mesmo padrão observado,<sup>6,34,36</sup> assim

como a alta variabilidade encontrada dentro desta região parece ser típica de ambientes de mangue.<sup>27</sup>

Os estuários secundário e principal estão sujeitos a um possível efeito de diluição dos sedimentos de origem terrestre por sedimentos marinhos ocasionando valores mais baixos nas concentrações de Hg (Tabela 2). Esta diluição ocorre devido à predominância de frações minerais grosseiras como a areia, diminuindo sua área superficial e o potencial de adsorção da matéria orgânica e, conseqüentemente, do Hg. A maior homogeneidade observada no estuário principal, com exceção do ponto 16, é devido a uma maior vazão, impedindo dessa forma o aporte dos sedimentos marinhos (Figura 2). Vale ressaltar que o estuário secundário sofre influência direta do mangue, justificando as concentrações um pouco mais elevadas, em comparação ao estuário principal, apesar do menor fluxo e maior influência marítima nesta área. Os pontos que apresentaram as maiores concentrações de Hg Total (2 e 16) estão localizados em área urbana e sujeitos a influências antropogênicas pela proximidade de residências e uma indústria de substâncias químicas. Além disso, estão associados aos maiores teores da fração silte-argila.

Os resultados do fracionamento, entre a fração reativa e total, do mercúrio no rio Paraíba do Sul, levando em consideração a média das regiões, mostram que o Hg na fração fracamente ligada foi maior para estuário principal (60%), estuário secundário (55%) e porção fluvial (48%). Por outro lado, a região do mangue apresentou uma grande diferença entre as frações com aproximadamente 81% do Hg associado à fração fortemente ligada (Tabela 2).

O fracionamento é uma boa ferramenta na compreensão do potencial de remobilização dos metais, e conseqüentemente sua disponibilidade para interações com a água e organismos aquáticos.<sup>17</sup> O mercúrio, cuja extração indica uma maior ocorrência na fase residual, não estaria disponível às reações de oxidação-redução e solubilização. Por outro lado, o mercúrio cuja extração indica predominância das fases geoquímicas (ex.: oxidável, redutível e lixiviável) representa um risco inerente ao meio ambiente, pois é sensível a pequenas variações dos valores de pH e do potencial de oxidação-redução na coluna d'água,<sup>16,36</sup> podendo ser incorporado por organismos.

O Hg na fração fracamente ligada foi mais elevado para as regiões da porção principal, estuário secundário e porção fluvial (Tabela 2), indicando que a maior parte do mercúrio total nessas regiões está disponível para reações com o meio aquático, ou seja, pode vir a ser incorporado pela comunidade biológica. Uma premissa importante do método utilizado no presente estudo com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> é simular o pH ácido de sistemas digestivos dos organismos mamíferos,<sup>15,37</sup> onde dessa forma o Hg assimilado pode ser liberado e incorporado, representando um potencial risco para a biota, principalmente a bentônica que está diretamente em contato com o sedimento.

O Hg na região do mangue representou 81% na fração fortemente ligada. Este fato pode ser explicado por essa região ser um ambiente anóxico e muito redutor com grande quantidade de sulfeto, o qual substitui o equilíbrio de adsorção de outras espécies complexantes como Mn/Fe/argila/compostos húmicos, forçando a transferência do Hg destas fases para o meio e a formação de sulfeto pouco solúvel.<sup>38,39</sup> Além disso, os altos teores de carbono orgânico dissolvido e substâncias húmicas contribuem na formação de compostos complexos estáveis com Hg.<sup>36</sup> Adicionalmente, manguezais são regiões de deposição preferencial de partículas finas e tendem a ter condições especiais próprias devido entre outros fatores à decomposição de matéria orgânica como potencial redox redutor, biota própria e disponibilidade de ânions S<sup>2-</sup>, o que favorece a conversão do Hg em um composto mais estável termodinamicamente e pouco solúvel, o HgS ( $K_{ps,HgS}=10^{-52}$ ).<sup>40</sup>

Em comparação a outros estudos, Shi e colaboradores<sup>37</sup> encontraram no rio Haihe e Dagou na China cerca de 47% do Hg total na

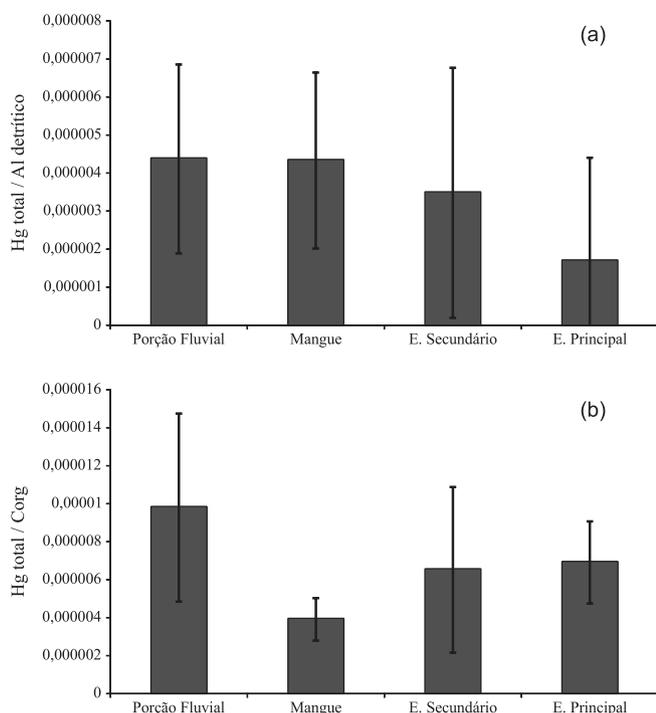
fração elementar e 39% ligado a complexos de enxofre. Essas duas frações possuem baixa mobilidade, sendo consideradas indisponíveis nos sedimentos. Deve-se levar em consideração que esses rios (Haihe e Dagou) são caracterizados por receber grandes aportes de efluentes domésticos, agrícolas e industriais, sendo caracterizados como ambientes anóxicos. Em adição, Ding et al.<sup>11</sup> também observaram que as formas químicas predominantes do Hg em regiões do manguezal são Hg<sup>0</sup> e HgS.

De acordo com a correlação de Spearman, realizada através do programa *Statistic 7.0*, considerando o Corg, Silte+argila e razões de Hg, Fe, Al e Mn reativo/total, foram observados coeficientes de correlação significativos e positivos entre o Hg reativo/total e silte-argila ( $r_s=0,92$ ,  $n=20$ ,  $p<0,01$ ), e Mn reativo/total e Corg ( $r_s=0,60$ ,  $n=20$ ,  $p<0,01$ ). A correlação positiva com a fração silte+argila reforça o que tem sido descrito na literatura sobre a importância desta fração no controle e acumulação de Hg nos sedimentos. Este resultado ainda corrobora o transporte de partículas fluviais, onde as partículas maiores se encontram principalmente depositadas na porção fluvial, enquanto as menores partículas provavelmente são transportadas para a zona estuarina.<sup>30,41</sup> A correlação significativa positiva do Hg total com o Corg sinaliza para a importância da matéria orgânica como suporte geoquímico e na distribuição do Hg nos sedimentos desta área de estudo, demonstrando a formação de complexos orgânicos estáveis com o Hg.<sup>6</sup>

Com a finalidade de minimizar o efeito de diluição promovido pelas frações mais grossas nas amostras de sedimento, foi usada a normalização por Al.<sup>42</sup> A normalização usada nesse trabalho considerou a razão (Hg total / Al detrítico). O Al foi escolhido por ser um elemento com baixa reatividade e ocorrer naturalmente em abundância nos alumino-silicatos e, como pode ser observado, apresentou baixas concentrações na fração reativa. As razões médias de Hg/Al total mostraram um padrão de distribuição similar com o do Hg total (<2 mm), com exceção do estuário secundário onde as razões foram superiores ao estuário principal (Figura 3a). A normalização realizada através da razão Hg total /Corg ressalta a importância de outros suportes geoquímicos na dinâmica do Hg (Figura 3b). Um exemplo seria o sulfeto, que nas áreas de manguezal apresentam maiores concentrações devido a sulfato redução e, conseqüentemente, formam complexos estáveis com o Hg.

As relações atômicas de Corg:Fe estão baseadas no pressuposto de que a preservação de Corg está sendo mediada pelos teores de Fe nos sedimentos. Lalonde e colaboradores<sup>43</sup> examinaram sedimentos coletados a partir de uma ampla gama de ambientes e determinou-se que 21% do carbono orgânico total está diretamente associado ao ferro. Os cálculos dos autores indicam que a simples adsorção de MO em superfícies reativas de óxido de Fe resulta em uma razão molar entre Corg:Fe= 1, para as espécies co-extraídas, com base na capacidade de adsorção máxima de óxidos de Fe reativos para a MO natural. No entanto, a co-precipitação e/ou quelatação de compostos orgânicos com Fe gera baixa densidade em estruturas orgânicas enriquecidas, gerando razões de Corg:Fe entre 6 e 10. As relações atômicas do Corg:Fe total e Corg:Fe reativo para o presente estudo foram de 1 e 5 (porção fluvial); 3 e 8 (mangue), 2 e 5 (estuário secundário) e 2 e 6 (estuário principal), respectivamente. De acordo com nossos resultados, o mangue excede largamente a capacidade máxima de adsorção de óxidos de Fe, sendo consistente com a formação de quelatos de Corg:Fe que é tipicamente observada em sedimentos anóxicos. Estas estruturas organometálicas parecem ser particularmente estáveis em condições anaeróbicas e resistem a degradação.<sup>43</sup>

Comparando-se as concentrações de Hg total deste estudo com estudos anteriores no rio Paraíba do Sul, os resultados obtidos pelo nosso estudo (1-158 ng g<sup>-1</sup>) está dentro da faixa encontrada por Lacerda e colaboradores<sup>7</sup> (50-145 ng g<sup>-1</sup>) e Almeida e Souza<sup>6</sup> (12 a



**Figura 3.** Normalização do Hg total e Al detrítico ( $Hg\ total / Al\ detrítico$ ) (a) e  $Hg/Corg$  (b) nos sedimentos do rio Paraíba do Sul

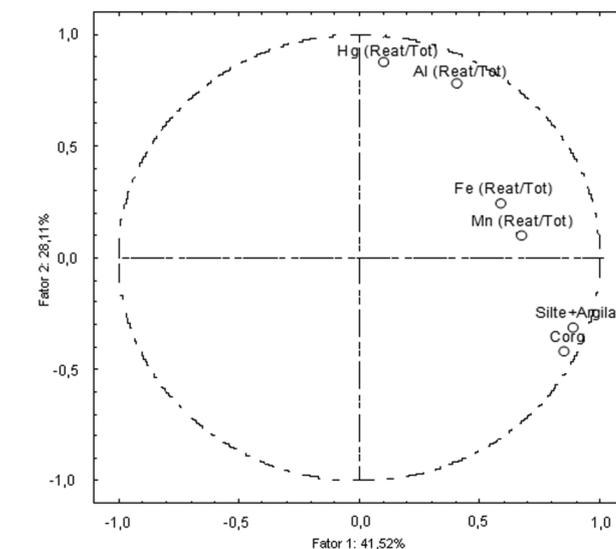
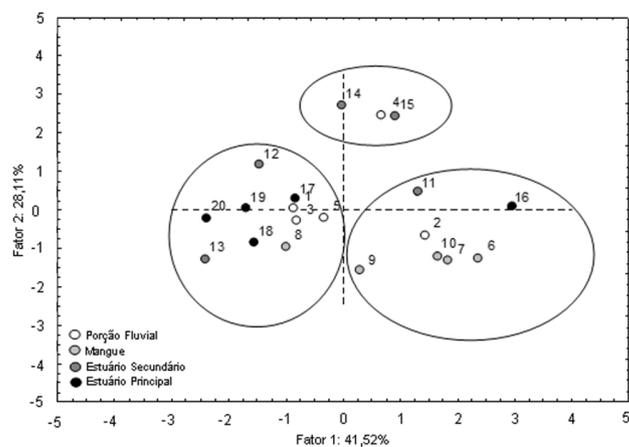
$167\ ng\ g^{-1}$ ). Em comparação ao último estudo,<sup>6</sup> pode-se inferir que apesar de vários eventos terem ocorrido no intervalo entre as coletas (2000-2006), tais como o derramamento de efluentes de uma indústria de celulose em 2003 no rio Pombo (afluente do rio Paraíba do Sul) e ruptura da barragem de rejeito de uma mineradora de bauxita na sub-bacia do rio Muriaé em 2006 e 2007, não houve um incremento aparente nas concentrações de Hg observadas no presente estudo.

Os valores de Hg encontrados por Yáñez e colaboradores<sup>44</sup> em sedimentos do estuário de Lengua-Chile são mais elevados de 2 a 3 ordens de grandeza ( $500-129.000\ ng\ g^{-1}$ ) do que os obtidos neste estudo. Estas concentrações são características de ambientes extremamente poluídos devido ao histórico de rejeitos industriais. As concentrações de Hg no presente estudo estão dentro da média de nível de base estabelecido por Marins e colaboradores<sup>45</sup> de  $30\ ng\ g^{-1}$  para a Foz do rio Paraíba do Sul considerando a média das regiões do mangue, estuário primário e secundário ( $39,3\ ng\ g^{-1}$ ). Além disso, os valores observados pelo presente estudo encontram-se abaixo dos limites de TEL e PEL estabelecidos pelo NOAA<sup>8</sup> para sedimentos de marinhos e de água doce, ou seja, não representa um risco à comunidade biológica.

Provavelmente, as potenciais fontes antropogênicas para o Hg na bacia do RPS seriam a atividade extrativista de ouro aluvionar desenvolvida no Norte Fluminense (entre os anos de 1986 e 1987 e até o presente existem autuações de atividade ilegal de garimpo) e a utilização de fungicidas organo-mercuriais na cultura de cana-de-açúcar que perdurou pelas décadas de 70 e 80.<sup>5</sup> Esta contaminação somada à contribuição natural e ao aporte atmosférico pode gerar uma fonte difusa de Hg para esta bacia, através do material de origem terrestre para o canal fluvial através do escoamento superficial.<sup>6</sup>

De acordo com a análise de componentes principais (PCA), pode-se destacar 3 grupos distintos (Figura 4). O 1º grupo é representado por pontos com maiores teores de carbono orgânico e silte-argila e, conseqüentemente, maior capacidade de retenção de metais. Este fato pode ser justificado pela forte interação da matéria orgânica com vários metais através dos grupos funcionais tais como ácidos carboxílicos, fenóis, álcoois e tióis.<sup>46</sup> Esse grupo é representado principalmente pelo manguezal, com exceção do ponto 8, demonstrando

a importância desse ambiente na acumulação de metais. Vale ressaltar que os pontos 2, 16 e 11 referentes à porção fluvial, estuário principal e secundário, respectivamente, acompanharam essa tendência de acumulação. Deve-se destacar que os pontos 2 e 16 foram coletados próximos a áreas urbanas e sujeitos a um menor hidrodinamismo. O 2º grupo (pontos 4, 14 e 15) apresentou valores similares principalmente para Al e Hg; esse agrupamento é representado pelo fator 2 (28, 11%). O 3º grupo está representado pelos pontos restantes da porção fluvial, estuário secundário, estuário principal e mangue (somente o ponto 8) que apresentaram os valores inversamente proporcionais ao grupo 1, ou seja, com baixa tendência de acumulação explicado pelos menores teores de silte-argila e carbono orgânico.



**Figura 4.** Análise de componentes principais para as 4 regiões da área estudada

## CONCLUSÃO

As concentrações totais de mercúrio no RPS foram maiores na região do mangue e na porção fluvial comparativamente aos estuários principal e secundário. A faixa de concentração de Hg obtida neste estudo compreendeu 1 a  $158\ ng\ g^{-1}$ , sendo considerada baixa em comparação a áreas classificadas como contaminadas, apesar do histórico de garimpo e do uso de fungicidas organomercuriais na bacia de drenagem desse corpo hídrico. Embora as concentrações totais de Hg observadas no rio Paraíba do Sul sejam comparáveis a níveis de base regionais, não caracterizando um ambiente contaminado, deve-se levar em consideração a importância do fracionamento do Hg

nessa região considerando o potencial toxicológico desse elemento.

A fração fracamente ligada na qual se inserem o Hg associado a sítios de troca catiônica, a carbonatos, a matéria orgânica e a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, foi superior nas regiões do rio Paraíba do Sul (~48 a 60%), contrariamente ao observado no mangue (~19 %). Dessa forma, ficou claro que o mercúrio fracamente ligado teve um padrão diferenciado do Hg total nos sedimentos, indicando que esta variável é indispensável para identificar os principais sítios de ligação e tipos de associações deste elemento. Além disso, esse mercúrio disponível pode ser potencialmente incorporado pela biota, resultando em um processo de biomagnificação em escala regional.

De forma oposta, os dados apresentados mostram que cerca de 81% do mercúrio na região do mangue está associado à fração fortemente ligada ao sedimento, não sendo mobilizado facilmente nestas condições ambientais. O caráter redutor e a disponibilidade de sulfetos nas águas intersticiais dessa região suportam a acumulação desse elemento como HgS ou mesmo como Hg<sup>0</sup> no sedimento, já que são formas que seriam termodinamicamente estáveis nestas condições ambientais. Estes resultados reforçam o papel chave que os manguezais desempenham na interface entre o continente e o oceano como eficientes barreiras biogeoquímicas no transporte de poluentes. No entanto, vários estudos têm apontado para a redução destas áreas ao longo das regiões costeiras tropicais e subtropicais (~35% entre 1980 e 2000).<sup>47</sup> Desta forma, a redução destas áreas promovem uma potencial amplificação nos riscos na transferência de vários poluentes para a população humana assim como reduz drasticamente as comunidades de invertebrados e vertebrados marinhos que se utilizam deste ecossistema como abrigo e fonte de recursos energéticos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Ciências Ambientais do Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense pela disponibilidade da infra-estrutura. Agradecem ao INCT-TMCOcean sobre a Transferência de material na Interface Continente-Oceano (CNPq: 573.601/08-9). C. E. Rezende recebe apoio financeiro do CNPq (506.750/2013-2) e FAPERJ (E-26/110.032/2011). Os autores são gratos a vários alunos de graduação e pós-graduação que têm atuado conjuntamente nos projetos de pesquisa do rio Paraíba do Sul.

## REFERÊNCIAS

- Salomons, W.; Förstner, U.; *Metals in Hydrocycle*, Springer-Verlag: New York, 1984.
- Selin, *Environ. Toxicol. Chem.* (2013), doi:10.1002/etc.2374
- Selin, N. E.; *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2009**, *34*, 43.
- Sonke, J. E.; Heimbürger, L. E.; Dommergue, A.; *C. R. Geosci* **2013**, *345*, 213.
- Câmara, V. M.; Campos, R. C.; Perez, M. A.; Tambelini, A. T.; Klein, C. H.; *Cadernos de Saúde Pública* **1986**, *2*, 359.
- Almeida, M. G.; Souza, C. M. M.; *Geochim. Bras.* **2008**, *22*, 140.
- Lacerda, L. D.; Carvalho, C. E. V.; Rezende, C. E.; Pfeiffer, W. C.; *Mar. Pollut. Bull.* **1993**, *26*, 220.
- Buchman, M. F. NOAA Screening Quick Reference tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration 2008.
- Driscoll, C. T.; Mason, R. P.; Chan, H. M.; Jacob, D. J.; Pirrone, N.; *Environ. Sci. Technol.*; **2013**, *47*, 4967.
- Yu, X.; Li, H.; Pan, K.; Yan, Y.; Wang, W. X.; *Mar. Pollut. Bull.* **2012**, *64*, 1699.
- Ding, Z. H.; Liu, J. L.; Li, L. Q.; Lin, H. N.; Wu, H.; Hu, Z. Z.; *Mar. Pollut. Bull.* **2009**, *58*, 1319.
- Fernández-Martínez, R.; Rucandio, I.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2013**, *97*, 196
- Lin, Y.; Larssen, T.; Vogt, R. D.; Feng, X.; *Appl. Geochem.* **2010**, *25*, 60.
- Issaro, N.; Abi-Ghanem, C.; Bermond, A.; *Anal. Chim. Acta* **2009**, *631*, 1.
- Bloom, N. S.; Preus, E.; Katon, J.; Hiltner, M.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, *479*, 233.
- Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M.; *Anal. Chim. Acta* **1979**, *51*, 844.
- Hass, A.; Fine, P.; *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **2010**, *40*, 365.
- Leventhal, J.; Taylor, C.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1990**, *54*, 2621.
- Ovalle, A. R. C.; Silva, C. F.; Rezende, C. E.; Gatts, C. E. N.; Suzuki, M. S.; Figueiredo, R. O.; *J. Hydrol.* **2013**, *481*, 191.
- Folk, R. L.; *Sedimentology* **1966**, *6*, 73.
- Blott, S. J.; Croft, D. J.; Pye, K.; Saye, S. E.; Wilson, H. E.; *Particle size analysis by laser diffraction*, Geological Society: London, 2004.
- Brodie, C. R.; Leng, M. J.; Casford, J. S.; Kendrick, C. P.; Lloyd, J. M.; Yongqiang, Z.; Bird, M. I.; *Chem. Geol.* **2011**, *282*, 67.
- Kersten, M.; Forstner, U.; *Trace Element Speciation, Analytical Methods and Problems*; Batley, G. E., eds.; CRC Press: Boca Raton, 1989.
- Allen, H. E.; Fu, G.; Deng, B.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1993**, *17*, 1441.
- Bastos, W. R.; Malm, O.; Pfeiffer, W. C.; Cleary, D.; *Cienc. Cult.* **1998**, *50*, 255.
- Babiarz, C. L.; Benoit, J. M.; Shafer, M. M.; Andren, A. W.; Hurley, J. P.; Webb, D. A.; *Biogeochemistry* **1998**, *41*, 237.
- Harbison, P.; *Mar. Pollut. Bull.* **1986**, *17*, 246.
- Lacerda, L. D.; Martinelli, L. A.; Rezende, C. E.; Mozeto, A. A.; Ovalle, A. R. C.; Victoria, R. L.; Nogueira, F. B.; *Sci. Total Environ.* **1988**, *75*, 169.
- Lewis, M.; Pryor, R.; Wilking, L.; *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 2328.
- Molisani, M. M.; Salomão M. S. M. B.; Ovalle A. R. C.; Rezende C. E.; Lacerda L. D.; Carvalho C. E. V.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1999**, *63*, 682.
- Bernini, E.; Rezende, C. E.; *Acta Bot. Bras.* **2004**, *18*, 491.
- Figueiredo, R. O.; Ovalle, A. R. C.; Rezende, C. E.; Martinelli, L. A.; *Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science* **2011**, *6(2)*, 7.
- Di Toro, D. M.; Mahony, J. D.; Hansen, D. J.; Scott, K. J.; Hicks, M. B.; Mayr, S. M.; Redmond, M. S.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1990**, *9*, 1487.
- Marchand, C.; Allenbach, M.; Lallier-Vergès, E.; *Geoderma* **2011**, *160*, 444.
- Hylander, L. D.; Meili, M.; Oliveira, L. J.; Silva, E. D. E.; Guimarães, J. R. D.; Araújo, D. M.; Neves, R. P.; Stachin, R.; Barros, A. J. P.; Silva, G. D.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *260*, 97.
- Bayen, S.; *Environ. Int* **2012**, *48*, 84.
- Shi, J.; Liang, L.; Jiang, G.; Jin X.; *Environ. Int* **2005**, *31*, 357.
- Gu, B.; Bian, Y.; Miller, C. L.; Dong, W.; Jiang, X.; Liang, L.; *PNAS* **2011**, *108*, 1479.
- Skyllberg, U.; Drott, A.; *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 1254.
- Marins, R. V.; Lacerda, L. D.; Paraquetti, H. H. M.; Paiva, E. C.; Villas Boas, R. C.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1998**, *61*, 57.
- Almeida, M. G.; Rezende, C. E.; Souza, C. M. M.; *Geochim. Bras.* **2007**, *21*, 111.
- Mudrock, A.; Azcue, J. M.; *Manual of Aquatic Sediment Sampling*. Lewis Publishers: Boca Raton, 1995, cap. 2
- Lalonde, K.; Mucci, A.; Ouellet, A.; Gélinas, Y.; *Nature* **2012**, *483*, 198.
- Yáñez, J.; Guajardo, M.; Miranda, C.; Soto, C.; Mansilla, H. D.; Flegel, A. R.; *Mar. Pollut. Bull.* **2013**, *73*, 16.
- Marins, R. V.; Paula Filho, F. J.; Maia, S. R. R.; Lacerda, L. D.; Marques, W. S.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 763.
- Ravichandran, M.; *Chemosphere* **2004**, *55*, 319.
- MEA (Millenium Ecosystem Assessment); *Ecosystems and human well-being: synthesis*, Island Press: Washington, 2005.