

ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE SEPETIBA POR MERCÚRIO

STUDY OF SURPERFICIAL SEDIMENTS CONTAMINATION OF THE SEPETIBA BAY BY MERCURY

Pedro Henrique Gomes Ferreira, phgomesfer@gmail.com

Rodrigo Araújo Gonçalves

Douglas F. C. Oliveira

José Marcus O. Godoy

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ

Submetido em 30/07/2017

Revisado em 02/08/2017

Aprovado em 10/11/2017

Resumo: A implantação de indústrias e a elevada densidade populacional promovem diversas mudanças no ambiente marítimo, em particular, nas regiões litorâneas. Levando-se em conta a o grande número de indústrias no entorno da Baía de Sepetiba e da distribuição logística das mesmas nesta região, buscou-se estudar a contaminação de seu sedimento superficial por mercúrio. Para tal foram coletadas amostras ao longo de toda a extensão da baía, tendo sido determinada a concentração de mercúrio através da técnica de espectroscopia de absorção atômica por vapor frio. Verificou-se elevadas concentrações do metal no interior da baía, sobretudo em sua região nordeste, onde também foram encontrados os maiores níveis de sulfetos. Desta forma, a partir dos dados coletados pôde-se compreender que, apesar dos elevados níveis de mercúrio encontrados, mesmo não deve estar numa forma biodisponível por se encontrar precipitado com sulfeto em uma forma imobilizada.

Palavras chave: Baía de Sepetiba. Contaminação. Mercúrio. Sedimentos.

Abstract: The establishment of industries and the high population density promote several changes in the maritime environment in coastal regions. Taking into consideration the high concentration of industries around Sepetiba Bay, it is sought to study the contamination of superficial sediment by mercury. For this purpose, sediment samples were collected along the entire length of the bay, being treated in the laboratory and having its concentration determined by the technique of cold vapor atomic absorption spectroscopy. High concentrations of the metal were determined in the interior of the bay, especially in its northeast region, where the highest sulfide levels were also found. Thus, from the collected data it was possible to understand that despite the high levels of mercury found, it is expected that it will not be bioavailable once it is found precipitated with sulfide in an immobilized form.

Keywords: Sepetiba Bay. Contamination. Mercury. Sediments.

Introdução

Há décadas, a Baía de Sepetiba vem sendo alvo de mudanças ambientais profundas com a construção de grandes complexos industriais e de terminais marítimos, mudanças estas que vem se acentuando nos últimos anos com a implantação da Thyssen Krupp Companhia Siderúrgica do Atlântico (TKCSA), do terminal do Porto do Sudeste e da base de submarinos da Marinha. Além disso, é interessante notar que, neste mesmo período, houve o descomissionamento da antiga Companhia Industrial Ingá, uma fonte significativa de Zn e Cd para a baía.

No período 2000-2005, o INEA realizou um diagnóstico ambiental, envolvendo qualidade de água e de sedimento superficial, abrangendo 12 estações de sedimento superficial das 38 estações existentes no levantamento realizado dentro do projeto de cooperação técnica FEEMA/GTZ, na década de 1990 (FEEMA, 2006). De acordo com este diagnóstico, a contaminação do sedimento superficial com metais decresceu ao longo deste período, 2000-2005, a menos do mercúrio que apresentou um aumento nos níveis observados, sendo comprovado por Paraquetti et al (2004).

O mercúrio é considerado um dos metais mais tóxicos existentes, sendo a biota marinha a primeira a ser prejudicada na região. Contudo, o mercúrio é o único metal capaz de sofrer biomagnificação em praticamente todas as cadeias alimentares (Unep, 2002), e desta forma, o ser humano que se encontra em um nível trófico mais elevado, está muito exposto a contaminação por este metal. Além disso micro-organismos são capazes de transformar o mercúrio inorgânico em sua forma orgânica, metil-mercúrio, sendo esta uma espécie com elevada toxicidade para seres humanos (Hsu-Kim, 2013). Levando-se em consideração o fato de a atividade pesqueira ser bastante comum na região da Baía de Sepetiba, torna-se importante o monitoramento das concentrações deste metal que pode facilmente atingir os habitantes que consomem tal pescado.

As técnicas espectrométricas são muito eficientes na determinação de elementos em concentrações traço, não sendo diferente para o mercúrio, cuja técnica de absorção atômica mais utilizado para análise é conhecida como vapor-frio (CV-AAS), sendo empregada ao longo do trabalho nas análises de mercúrio total nos sedimentos.

Metodologia

Coleta dos sedimentos

Foram coletados sedimentos em 38 estações ao longo da Baía de Sepetiba, o critério para se adotar tais pontos foi o fato de o INEA já tê-los adotado na década de 1990 dentro do projeto de cooperação técnica FEEMA/GTZ. A distribuição das estações na região da baía pode ser vista na Fig. 1.

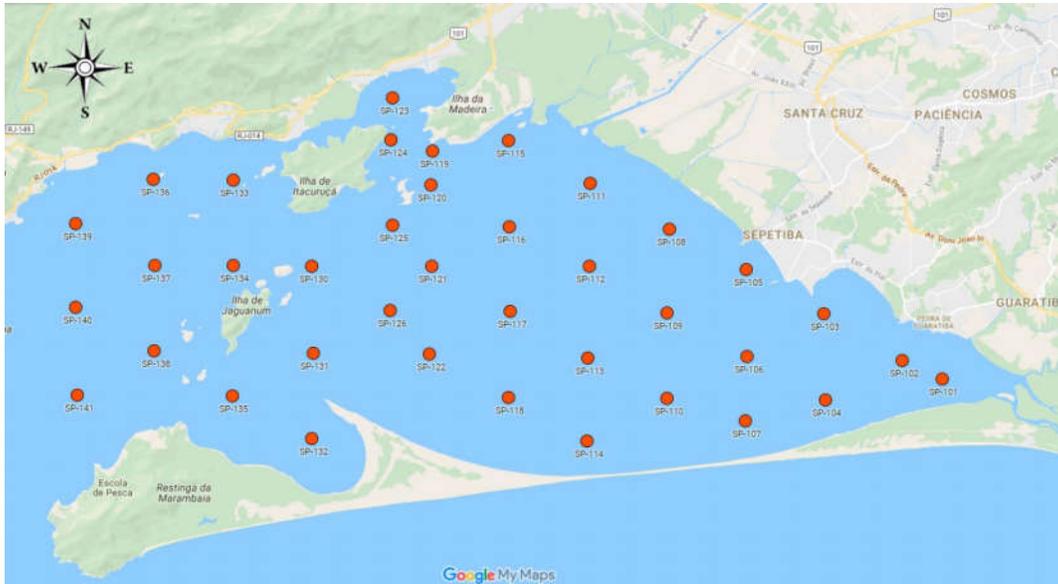


Figura 1: Distribuição geográfica dos pontos de coleta ao longo da Baía de Sepetiba

Os sedimentos superficiais foram coletados com o auxílio de uma draga Petersen (Fig. 2), e em seguida foram transferidos para frascos de vidro vedados e limpos, sendo mantidos sob refrigeração até o momento das análises.



Figura 1: Dragas Petersen utilizadas na coleta dos sedimentos

Determinação de Hg

A extração do mercúrio presente nos sedimentos se deu através do procedimento de digestão do material, e pode ser observado no fluxograma apresentado na Fig. 3. Para tal foi necessário o preparo de solução sulfonítrica, ou seja, mistura 1:1 dos ácidos sulfúrico e nítrico concentrados com adição de 0,1% de pentóxido de vanádio (V_2O_5); 10mL da mesma foram adicionados a cada tubo de polipropileno contendo aproximadamente 1g de sedimento úmido e levados ao bloco digestor durante 60 minutos a 90°C . Em seguida, o tubo foi resfriado e centrifugado, tornando possível a separação do sobrenadante, que foi transferido para outro tubo. Foram adicionados 10mL de água ultrapura ao primeiro tubo, sendo em seguida levemente agitado e centrifugado novamente, retirando-se o sobrenadante, o qual também foi adicionado ao segundo tubo. Então, 2mL de $KMnO_4$ 5% foram adicionados a cada tubo de forma a manter o meio oxidante e impedir a perda de Hg, os tubos foram estocados em um freezer até que o procedimento de leitura se desse.

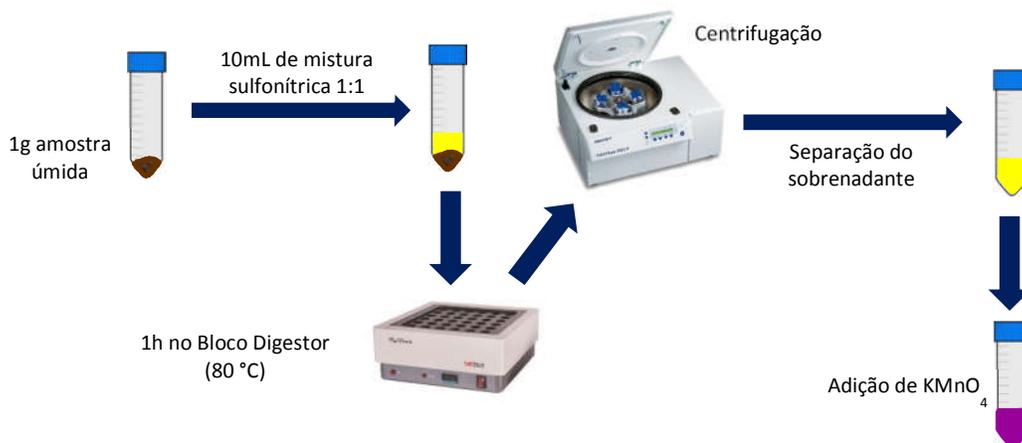


Figura 3: Representação esquemática dos procedimentos envolvidos na extração do mercúrio presente nos sedimentos

Para a determinação de Hg e respectivo cálculo de suas concentrações foram preparadas curvas de calibração no mesmo meio que o branco dos reagentes a partir de um padrão de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ nas concentrações de 0,020; 0,050; 0,075; 0,100 e $0,200 \mu\text{g L}^{-1}$. A seguir foi adicionada uma solução de cloridrato de hidroxilamina 20% m.v⁻¹ a cada tubo de polipropileno, em volume suficiente somente para a redução do excesso de $KMnO_4$ (indicado pelo descoloramento da solução), e então as soluções foram avolumadas com água ultra purificada até 50mL. As leituras das soluções de calibração e das amostras

preparadas foram realizadas em duplicata. As determinações foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica marca LUMEX, modelo RA-915, equipado com gerador de vapor marca LUMEX, modelo RP-91. A representação esquemática do procedimento é vista na Fig. 4.

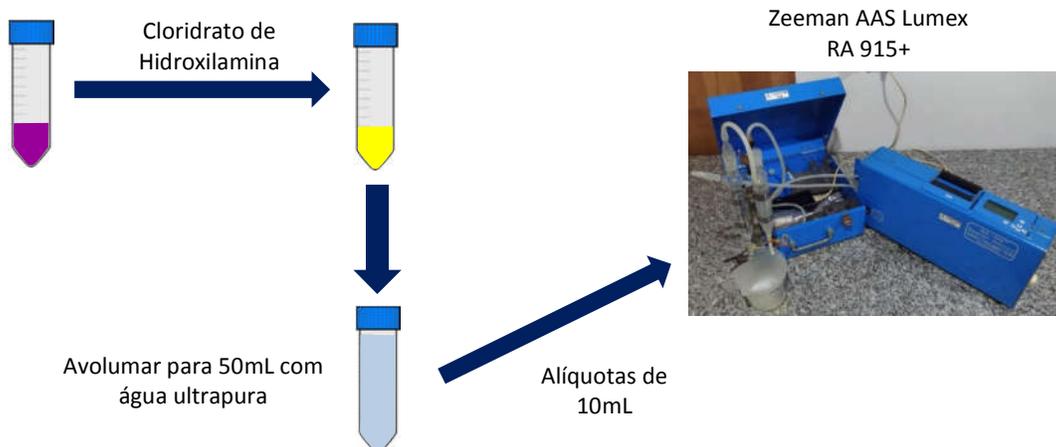


Figura 4: Representação esquemática dos procedimentos envolvidos na leitura da concentração de mercúrio presente nos sedimentos

Análise granulométrica

A granulometria foi realizada em colaboração ao Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio, empregando-se o analisador de partículas por espalhamento de laser Cilas 1190 Particle Size Analyzer (Fig. 5). As amostras foram peneiradas (2 mm), previamente, de modo a retirar a fração de cascalho, e em seguida foram analisadas no equipamento. Para a análise, foram utilizadas pequenas frações do material previamente moído, sendo inseridas no equipamento, o qual disponibiliza de um sistema de agitação mecânica e por ultrassom para uma melhor dispersão das partículas.



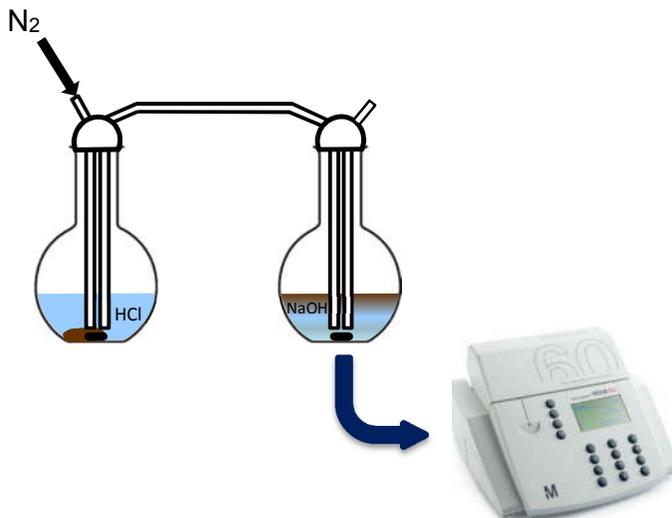
Figura 5: Cilas Particle Size Analyzer 1190

Determinação de Sulfetos

Para a determinação da concentração de sulfetos foi empregada a metodologia apresentada pela USEPA (1991), conforme esquematizado na Fig. 6, que tinha o N_2 como gás responsável por auxiliar o processo de extração. Em um primeiro momento, adicionou-se 100 mL de água ultrapura no frasco reacional e 80 mL de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no frasco responsável por reter o sulfeto extraído. Após 10 minutos em que o sistema permaneceu em agitação e com fluxo de gás constante, pesou-se cerca de 2 g do sedimento úmido em um pedaço de Parafilm®, e este foi adicionado ao frasco reacional. Após certificar-se de que todo o material adicionado estava em suspensão na água, a extração seguiu por mais 10 minutos. Após esse período, adicionou-se ao frasco reacional com amostra 20 mL de HCl 6M, e esta etapa final do processo prosseguiu por mais 1 hora.

Após finalizar a extração do sulfeto, determinou-se a concentração de sulfeto por colorimetria, empregando-se o kit Spectroquant MERCK e o espectrofotômetro MERCK NOVA 60 Spectroquant®. Segundo o procedimento, pipetou-se 5 ml da solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo o sulfeto extraído, a essa solução foi adicionado 1 gota do primeiro reagente, seguido de 5 gotas do segundo reagente e por fim, mais 5 gotas do terceiro reagente. Após 1 minuto para completa reação, era realizada a medição da concentração de sulfeto. A

essa concentração era aplicado o fator referente ao preparo da amostra para que se determinasse a concentração de sulfeto na amostra original.



Merck – Spectroquant® NOVA 60

Figura 6: Representação esquemática dos procedimentos envolvidos na determinação de sulfetos e metais pesados.

Resultados e Discussões

A partir dos resultados coletados, tornou-se possível a elaboração da Fig. 7, a qual é um mapa que representa a distribuição das concentrações de mercúrio ao longo da Baía de Sepetiba.

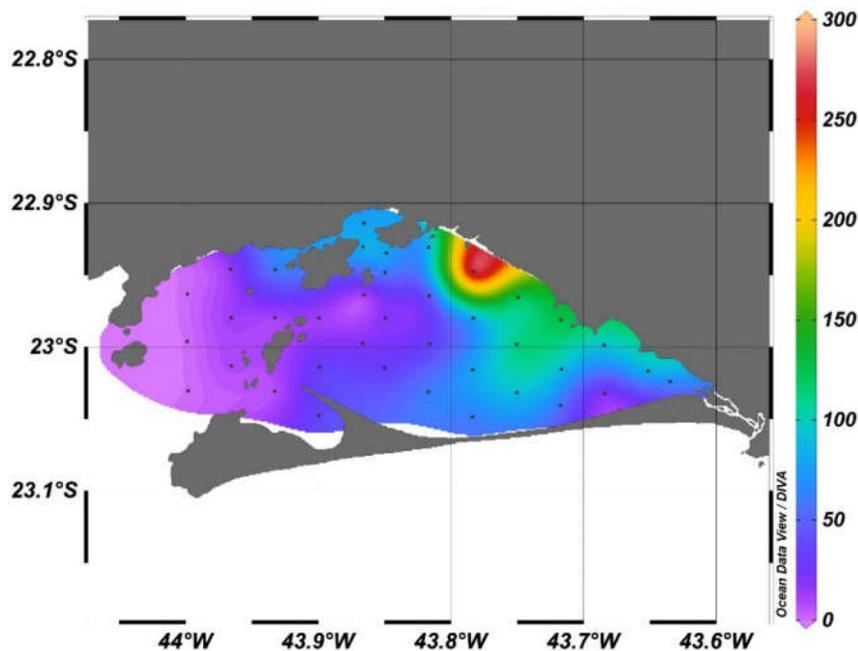


Figura 7: Distribuição das concentrações de mercúrio total na região da Baía de Sepetiba

É possível observar que a estação mais próxima a desembocadura do Rio Guandú, 115, possui a maior concentração de mercúrio da região. Valores elevados foram encontrados em toda a região litorânea entre a Ilha da Madeira e as proximidades de Pedra de Guaratiba.

Nas estações próximas ao mar aberto, foram encontrados baixos valores de concentração do metal, tal como esperado, levando-se em conta a renovação da água e uma menor influência do esgoto despejado.

Através dos valores obtidos com a granulometria, foi possível correlacionar o tamanho das partículas e as concentrações de mercúrio, como é possível se observar através da Fig. 8.

Observou-se que valores de concentração elevada do metal, se dispunham majoritariamente dispersos em regiões cujos tamanhos dos sedimentos eram inferiores a $4\mu\text{m}$ de diâmetro, ou seja, fração correspondente a argila (finos). Observou-se ainda que nas regiões mais próximas ao mar aberto, portanto, com maiores tamanhos de grãos e a qual sofre maior influência do mar, os valores de concentração se apresentaram inferiores.

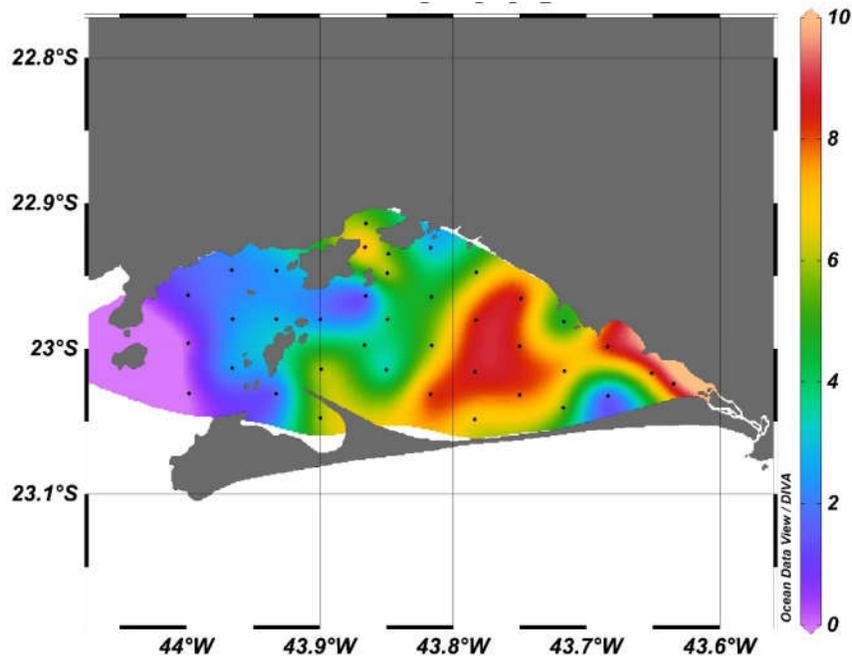


Figura 8: Distribuição percentual de finos na região da Baía de Sepetiba

Com os valores obtidos de matéria orgânica, tornou-se possível criar o gráfico presente na Fig. 9. A partir desta análise, observou-se um grande acúmulo de matéria orgânica na região cujos valores de concentração de mercúrio eram os mais altos, tal como no trecho onde o Rio Guandú e alguns córregos desembocam.

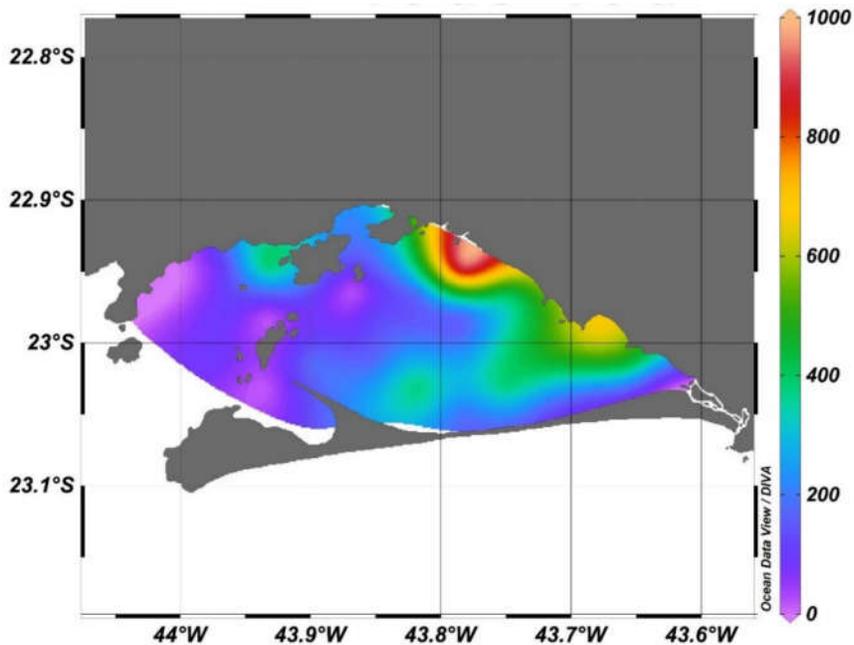


Figura 9: Distribuição da concentração de matéria orgânica na região da Baía de Sepetiba

Por fim, a partir dos valores das concentrações de sulfetos, foi possível gerar o gráfico presente na Fig. 10. Constatou-se uma boa correlação ($r=0,77$) entre as concentrações de mercúrio e sulfeto.

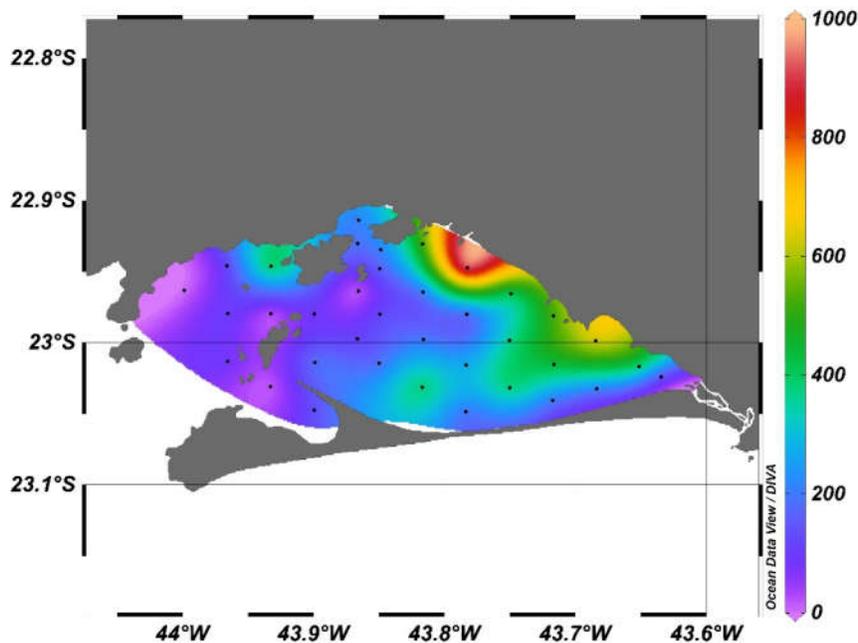


Figura 10: Distribuição da concentração de sulfeto na região da Baía de Sepetiba.

Levando-se em consideração a baixíssima constante de produto de solubilidade apresentada pelo HgS ($1,6 \times 10^{-54}$), e o fato de o mercúrio poder se ligar também à matéria orgânica e compostos orgânicos sulfurados, espera-se que a maior parte de Hg se encontre nos sedimentos, e não na coluna d'água (Fagnani, 2011).

Conclusões

Os resultados se mostram condizentes com outros relatados previamente, e é possível concluir que trechos da baía cujos sedimentos apresentam partículas de tamanhos menores, ou estão próximos a desembocadura de rios, como o Guandú, apresentaram as maiores concentrações de mercúrio. Contudo, apesar dos elevados valores de mercúrio encontrados, entende-se que o metal não se encontra biodisponível uma vez que o mesmo está ligado ao enxofre em formas insolúveis, estando em sua maior parte depositado sobre os sedimentos da Baía de Sepetiba, e não em sua coluna d'água, onde seria facilmente

absorvido pela biota, tornando-se muito prejudicial à população pescadora levando-se em conta a magnificação trófica.

Referências

- Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA). **Baía de Sepetiba, Rios da baixada da Baía de Sepetiba, Diagnóstico de Qualidade de Águas e Sedimentos**. 2006.
- Paraquetti, H. M., et al. Mercury distribution, speciation and flux in the Sepetiba Bay tributaries, SE Brazil. **Water Research** 38, p. 1439-1448. 2004.
- Hsu-Kim, H., et al. Mechanisms Regulating Mercury Bioavailability for Methylating Microorganisms in the Aquatic Environment: A Critical Review. **Environ. Sci. Technol.** 47, p. 2441-2456. 2013.
- UNEP – United Nations Environment Program. **Chemicals: Global Mercury Assessment**. Geneva, 2002.
- Molisani, M., Kjerfve, B., Barreto, R., et al. Land-sea mercury transport through a modified watershed, SE Brazil. **Water Research** 41, 1929-1938. 2007.
- Wasserman, Julio Cesar. “**O impacto da mobilização química de metais durante um serviço de dragagem na Baía de Sepetiba para o terminal marítimo da CSA**”. Mobilidade De Metais Em Sepetiba. 2005.
- USEPA, 1991, Draft analytical method for determination of acid volatile sulfide and selected simultaneously extractable metals in sediment: USEPA, **Office of Science and Technology**, EPA- 821-R-91-100.
- Fagnani, E. Guimarães. J. R., Sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce. **Quim. Nova**, V. 34, N. 9, p. 1618-1628. 2011.
- Ferreira, A. P., Distribution and contamination of metals in the soil of Guandu Watershed. **Rev. Ambient. Água**, V. 10, N. 4, p. 758-769. 2015.