

# COMPORTAMENTO CINÉTICO DO MANGANÊS NUMA FLORESTA DE MANGUEZAL - ITACURUÇÁ, RJ

Fátima de Paiva Canesin,\* Alfredo Victor Bellido Jr.\* e Luis Fernando Bellido\*\*

\*Laboratório de Química Nuclear- Departamento de Físico-Química - UFF  
Instituto de Química – Outeiro São João Batista s/n0 24020-150 Campus do Valonguinho  
Niterói, RJ, Brasil

\*\*Comissão Nacional de Energia Nuclear, 22294-900 Rio de Janeiro, Brasil

## RESUMO

A grande afinidade dos óxidos de manganês em seqüestrar metais pesados presentes na coluna d'água faz com que estes óxidos sejam responsáveis em parte pelo controle da concentração destes elementos deixando-os indisponíveis para a biota. O presente estudo pretende contribuir para a compreensão dos processos cinéticos da oxidação do Mn, na coluna d'água, obtendo-se as constantes específicas da reação de oxidação. Amostras de água com diferentes condições de pH, altura da maré, salinidade e oxigênio dissolvido foram coletadas num canal de maré de uma floresta de manguezal próximo a Itacuruçá, RJ. A metodologia empregada para o acompanhamento cinético foi à incubação da água, no laboratório, com Mn-54. Um diagrama  $\ln A \times t$  mostrou um comportamento cinético autocatalítico. A constante  $k'_1$  variou entre  $1,0 \times 10^{-5}$  a  $4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . A segunda constante  $k'_2$  teve uma maior variação, sugerindo outro modelo cinético que evidencie mais o efeito heterogêneo ou mesmo a catálise via bactérias. O  $t_{1/2}$  médio do consumo do Mn (II) foi de 12 horas para a cinética homogênea. Foram observados um aumento da constante com o pH, com a temperatura, com o  $O_2$ , com a altura da maré e uma diminuição com a salinidade.

Keywords: manganese, radiotracer, Kinetics, water, mangrove.

## I. INTRODUÇÃO

O manganês possui um comportamento não conservativo fazendo com que tenha uma ciclagem complexa em vários compartimentos com influências marcantes tanto químicas quanto biológicas. Um dos principais processos que afetam a distribuição do Mn na natureza é a sua capacidade de adsorção e desorção com substâncias orgânicas e inorgânicas formando uma variedade de complexos os quais podem acelerar ou retardar sua oxidação.

Como o Mn é um elemento traço essencial para muitos organismos vivos, estes interagem na ciclagem do Mn afetando sua geoquímica de várias formas.

A concentração de Mn dissolvido no oceano aberto é de centenas de  $\mu\text{g/L}$ . Na superfície da água e em águas de estuários sua concentração é maior devido a descarga dos rios, ao aporte atmosférico e a difusão através de sedimentos costeiros. No oceano a concentração do Mn varia de 0,01 a 0,16  $\mu\text{g/L}$  com um valor médio de 0,027  $\mu\text{g/L}$ , Bruland, 1983 [1] e Turekian, 1971 [2].

O Mn (III) é termodinamicamente instável e não ocorre na forma solúvel exceto na presença de um forte agente complexante. O  $\text{MnO}_2$  é o único óxido de alta

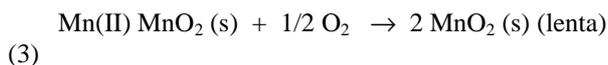
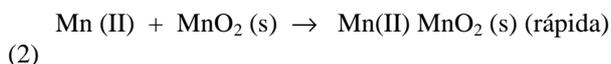
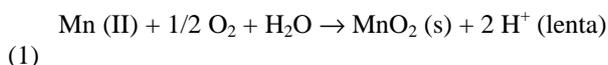
valência que é termodinamicamente estável em águas naturais, A mineralogia dos oxihidróxidos de Mn é extremamente importante na compreensão da diagenese do Mn em sedimentos nas margens continentais e na avaliação da importância destas fases como substrato para a absorção de metais traços. Os nódulos marinhos, crostas ou depósitos de óxidos de Mn em lagos e rios são exemplos da deposição espontânea dos óxidos de Mn formados em ambientes onde o pH é uma variável controladora.

A matéria orgânica natural é o agente redutor mais importante na redução de hidróxidos de manganês. A reação de redução pode ser direta por via abiótica, ou indireta como fonte de energia para bactéria que utiliza os óxidos de Mn como receptores de elétrons. A foto redução também ocorre em águas superficiais.

Os óxidos insolúveis de Mn(III e IV) são reduzidos a forma solúvel, Mn(II), por ácidos húmicos marinhos e ácidos fúlvicos em águas naturais. No contexto geoquímico a ciclagem redox do Mn pode ser vista como um catalisador na oxidação da matéria orgânica pelo oxigênio. A influência de microorganismos como catalisadores na ciclagem do manganês produzem efeitos que vão da escala microscópica a macroscópica com influência no teor global do metal. Muitos organismos, como bactérias, algas e fungos oxidam o manganês por diversos mecanismos Nealson, 1983 [3] e

Ghiorse, 1984 [4]. Como a reação de oxidação é exotérmica supõe-se que microorganismos utilizem esta energia como fonte para o crescimento quimilitotrófico.

Na cinética de oxidação do Mn com o oxigênio molecular as possíveis reações diretas de oxidação são:



Morgam, 1967 [5] sugeriu uma equação cinética para a oxidação do Mn em águas naturais.

$$-d [\text{Mn(II)}] / dt = k'_1 [\text{Mn(II)}] + k'_2 [\text{Mn(II)}][\text{MnO}_x]$$

(4)

onde  $k'_1$  e  $k'_2$  são constantes de pseudoprimeira ordem definida como:

$$k'_1 = k_1 [\text{O}_2][\text{OH}^-]^2 \text{ e } k'_2 = k_2 [\text{O}_2][\text{OH}^-]^2$$

(5)

O primeiro termo da equação representa a oxidação homogênea enquanto o segundo termo representa um mecanismo heterogêneo devido à oxidação na superfície do óxido de Mn sendo uma oxidação autocatalítica com a oxidação do Mn (II) aumentando a concentração do  $\text{MnO}_x$ . A taxa é de primeira ordem no Mn(II) e  $\text{O}_2$  e de segunda ordem na hidroxila.

Os ecossistemas de manguezal se desenvolvem na faixa entre os níveis de maré alta e maré baixa, em regiões do litoral protegidos de intempéries oceânicas como estuários e fundo de baía. No mangue, as mudanças físico-químicas e os processos biogeoquímicos são alterados pelas variações das amplitudes de maré que fazem com que ocorra uma renovação de suas águas em vários episódios durante o período de um dia. Com a entrada e saída da maré a interação água sedimento regula a dinâmica hidroquímica do canal de maré sendo responsável pelo transporte da massa de água com renovação parcial da água intersticial, e quanto maior a amplitude da maré maior será a taxa de renovação da água intersticial, com maior influência nas marés de sizígia do que nas marés de quadratura.

A troca de materiais particulados ou dissolvidos entre os manguezais e as águas estuarinas adjacentes apresentam uma importância potencial para a produtividade secundária destas áreas. Junto com o material particulado em suspensão, entram no mangue metais pesados associados a óxidos hidratados de ferro e manganês. Com as condições redutoras do meio o Fe e Mn podem ser reduzidos, liberando os metais pesados para a coluna d'água. Os metais pesados e o ferro liberado tendem a precipitar sob as formas de sulfetos, se depositando no sedimento. Entretanto, o manganês não precipita como os demais, pois não forma sulfeto estável nas condições

redutoras da camada superficial dos sedimentos. Ribeiro, 1994 [6] verificou que ocorreu uma transferência do Mn da fase dissolvida para a fase particulada e a concentração do manganês móvel no particulado foi maior que a concentração na superfície do sedimento, sugerindo que o manganês (II) pode estar sendo adsorvido na superfície do óxido aumentando a sua concentração.

O presente estudo pretende contribuir para a compreensão dos processos cinéticos da oxidação do manganês na coluna d'água, num canal de maré de uma floresta de manguezal. Obtendo-se as constantes específicas das reações de oxidação e a verificação da influência das marés vazante e enchente na cinética, bem como os efeitos destes nas variáveis físico-químicas.

## II. ÁREA DE ESTUDO

A floresta de manguezal de Itacuruçá encontra-se no lado norte do canal de Itacuruçá, próximo a cidade de Itacuruçá, Baía de Sepetiba. A floresta de manguezal com área aproximada de 13 hectares está localizada numa planície de maré constituída de: a) uma floresta de franja de manguezal propriamente dita; b) uma planície de lama à frente do manguezal com cerca de 100 m de extensão, que separa a porção vegetada das águas da baía; c) um canal de maré, na porção vegetada, de 100 m de comprimento e largura máxima de 9 m, responsável pela drenagem das águas na maré vazante; d) um apicum na sua porção continental com alta salinidade e sem vegetação, onde só é inundada nas marés de grande amplitude, fig.1. Ovalle, 1992 [7] estudou a topografia da floresta estabelecendo uma área mais alta denominada de mangue alto, que só é inundado nas marés de sizígia e uma área mais baixa, denominada de mangue baixo que sofre inundação diária pela amplitude da maré. A maré na região é semidiurna com desigualdades.

A floresta é constituída principalmente pela espécie *Rhizophora mangle L.*, mangue vermelho, com exemplares de até 10 m e em menor extensão as espécies *Avicennia schaueriana* e *Laguncularia racemosa*. O solo da floresta é argilo arenoso no mangue baixo e areno - argiloso no mangue alto.

## III METODOLOGIA

Amostragem. A localização do local da amostragem foi georeferenciada por um GPS GARMIN 12 CHANNEL com latitude sul, 22° 55' 17" e longitude oeste, 43° 53' 07". Este ponto será aqui denominado de ponto 1, " Boca do Canal", BC. Este ponto foi escolhido para a amostragem uma vez que pela hidrologia do canal este ponto é responsável pela entrada e saída de água da floresta nas marés de enchente e de vazante sendo uma interface entre as águas do mangue e da baía. Foram também amostradas

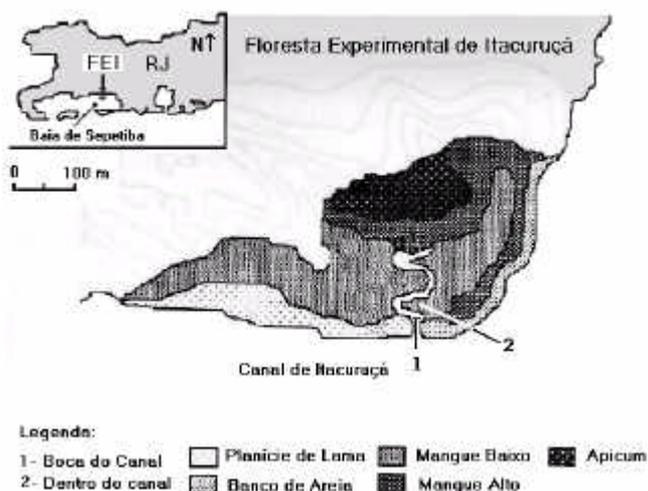


Figura 1. Mapa Topográfico da Área de Estudo.

Foram também amostradas alíquotas de água a uns 50 metros da entrada do canal com coordenadas 22° 55' 16" de latitude sul e 43° 53' 06" de longitude oeste. Este ponto da amostragem está numa localização do canal onde as águas ficam em repouso, sem troca direta com a água da baía e o sedimento do canal fica todo o tempo alagado. Este ponto será aqui denominado de ponto 2 "Dentro do Canal", DC.

As coletas de água foram realizadas em frascos de polietileno de volume de 500 mL a 1 L. Todo o material utilizado para coleta bem como o utilizado no laboratório ficou imerso em solução de EXTRAN 5%, em seguida imerso em ácido nítrico 1M, por um período de um dia. O material foi enxaguado com água destilada em abundância. Todas as amostras e filtros foram conservados no escuro e sob refrigeração até a hora da análise.

Amostras de água superficial foram coletadas em três campanhas. No dia 24/08/00, com maré alta, foi amostrado na entrada do canal de maré. No dia 15/05/00 foi amostrado na entrada do canal e dentro do canal para verificar as possíveis variações nos parâmetros físico-químicos. No dia 17/04/00 foi coletado amostras de água, na entrada do canal, na maré baixa e na maré alta (aproximadamente 5 horas após a primeira coleta). Os parâmetros físico-químicos como: temperatura, pH, salinidade e altura da maré foram medidos "in situ". O oxigênio dissolvido foi determinado pelo método de Winkler, Carpenter, 1965 [8], com a fixação do oxigênio, em triplicata, no local da amostragem. No laboratório, dentro de 24 horas, as amostras foram analisadas.

O Mn dissolvido foi determinado filtrando no local da amostragem, com bomba de vácuo manual, um volume de 1 litro com filtros de membrana de 0,45µm, Millepore, obtendo-se assim uma alíquota representante do material dissolvido. As amostras foram preservadas acidificando-as

com HCl. As alíquotas foram pré-concentração com 8-hidroxiquinolina, segundo Landing and Bruland, 1980 [9] e analisadas em um espectrofotômetro de absorção atômica convencional, (AAS), Baird Atomic, modelo A3400, com precisão de décimos de µg/L.

Na determinação do manganês particulado os filtros depois de calcinados foram pesados e sofreram ataque ácido com HF, HNO<sub>3</sub> e HCl na proporção 2: 3: 2, respectivamente e analisados por AAS.

Para ao acompanhamento da cinética de oxidação foi amostrado um volume de 250 mL, em frascos de polietileno. A metodologia utilizada para o estudo cinético foi a incubação no laboratório com o radioisótopo Mn-54 segundo Sunda, 1987 [10]. O Mn-54 foi adicionado, com tomada do tempo inicial e em intervalos de tempo determinados. Alíquotas de 30 mL da amostra incubada foram filtradas à vácuo, em filtros 0,22 µm, Millepore. Os filtros com os óxidos de Mn-54 formados foram lavados com água do mangue e armazenados em placa de Petri, e depois de secos, foram contados por um período de 10 minutos em todas as incubações, num detector de germânio hiper puro com uma eletrônica associada constituída pelo Spectrum Master 92X e para a aquisição dos espectros o Maestro (ORTEC). As áreas dos fotopicos foram determinadas pelo programa APTEC 1998[11] através do seu raio gama característico de 834 keV. Os filtrados foram acondicionados em frasco de polietileno e contados em seguida a filtração pelo mesmo período de tempo. As alíquotas de filtro e filtrado foram contadas duas vezes e obteve-se uma média das atividades.

Para verificar possíveis efeitos da ação de microorganismos como catalisadores da oxidação foi adicionado, na amostragem de 15/05/00, juntamente com o Mn-54, formol a 3 % para funcionar como inibidor, matando as bactérias e assim caracterizar um estudo cinético influenciado somente por efeitos de superfície ou abiótico.

#### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na cinética de oxidação do Mn observou-se que a atividade no filtrado diminuiu à medida que as alíquotas de 30 mL foram filtradas para cada intervalos de tempo, enquanto a atividade dos filtros aumentou mostrando que óxidos de Mn-54 foram precipitados e ficaram retidos nos filtros. Nos diagramas ln A x tempo de incubação a cinética nas primeiras horas apresentou um comportamento próximo à linearidade caracterizando uma cinética de primeira ordem, onde A é a atividade do filtro ou filtrado. Depois de aproximadamente 16 horas de incubação as curvas apresentaram uma inflexão demonstrando a segunda etapa da oxidação, provavelmente um outro mecanismo, que corresponde à etapa heterogênea e auto catalítica conforme modelo proposto por Morgan, 1967 [5], tabela 1.

TABELA 1. Constantes Cinéticas.

Campo	$k'_1 (s^{-1})$	Erro ( $s^{-1}$ )	$k'_2 (s^{-1})$	Erro ( $s^{-1}$ )
08/00BC	1,880E-5	1,198E-6	2,084E-6	1,207E-7
05/00BC	1,371E-5	1,301E-6	1,997E-6	1,098E-7
05/00DC	1,264E-5	1,839E-6	5,342E-6	4,449E-7
05/00DCV	1,341E-6	4,486E-7	2,005E-6	3,965E-7
04/00MA	3,619E-5	4,084E-6	5,396E-6	1,996E-7
04/00MB	2,693E-5	1,303E-6	6,507E-6	7,765E-7

BC – boca do Canal, DC - dentro do canal, DCV – dentro do canal com veneno, MA – maré alta e MB – maré baixa

A primeira constante de velocidade,  $k'_1$  descreve uma cinética de primeira ordem em relação ao Mn (II), na verdade uma constante de pseudo-ordem conforme visto pela Eq. (5). Através de uma regressão linear nos diagramas  $\ln A$  x tempo, obtém-se o coeficiente angular, ou seja, a constante  $k'_1$

A temperatura da água do canal é influenciada pelas condições climáticas, pelas mudanças de maré e pela hora do dia. A variação da temperatura nas três amostragens foi de 24<sup>o</sup> a 33<sup>o</sup>C.

A salinidade variou de 26 a 34 ‰. O padrão de variação da salinidade não acompanhou a enchente da maré. A maior variação de salinidade ocorreu no trabalho de campo de 15/05/00 e a menor nas amostragens dos dias 17/04/00. Nos dias de amostragens onde o canal ficou todo o tempo alagado a salinidade pouco variou com a subida da maré. Os valores de pH seguiram sempre uma definição com o período da maré, aumentando com a maré enchente e diminuindo com a maré vazante.

O pH não acompanhou o padrão das demais amostragens, ou seja, um aumento do pH com a subida da maré atingindo um valor de pH típico de água do mar.

Na amostragem de 17/04/00 foi observado um aumento da concentração do oxigênio como aumento da altura da maré.

Em nenhum dos trabalhos de campo o Mn dissolvido e o particulado apresentaram algum padrão com a altura da maré. Os teores de Mn apresentaram uma grande variabilidade dentro de um mesmo dia de amostragem.

O estudo da oxidação com o traçador radioativo descreveu bem o modelo de mecanismo auto catalítico com a obtenção de uma constante de pseudoprimeira ordem,  $k'_1$  entre  $1,0 \times 10^{-5}$  a  $4,0 \times 10^{-5} s^{-1}$ . A segunda constante de velocidade determinada pelo modelo cinético teve uma maior variação conforme evidenciado em outras amostragens no mesmo local por Canesin, 2000 [12], ver Fig.2, sugerindo um modelo que leve em consideração o efeito das bactérias e efeitos de superfície.

O aumento da constante de velocidade com a altura da maré, Fig.3, observado na amostragem do dia 17/04/00 sugere que as condições de oxigenação, presença de microorganismos e pH elevado favoreceram a reação de oxidação.

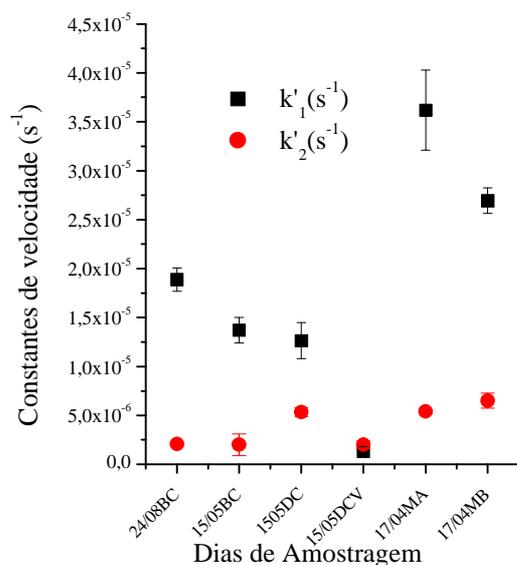


Figura 2. Constantes de Velocidade  $k'_1$  e  $k'_2$

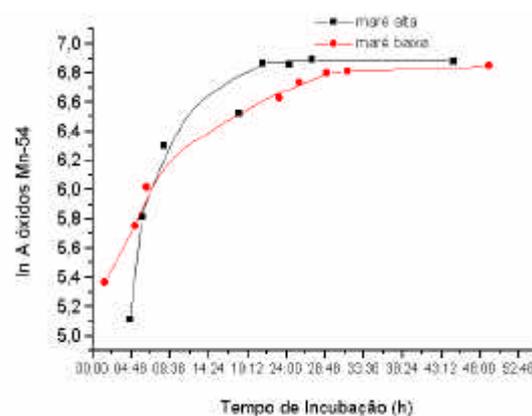


Figura 3. Efeito da Altura da maré na cinética.

Ficou evidente o marcante efeito da adição de veneno na cinética de oxidação. O mesmo efeito foi observado por Spratt, 1994 [13] num pântano na Geórgia, USA. As variáveis que mais caracterizam o efeito de troca das águas entre a baía e o mangue, como pH, oxigênio dissolvido e salinidade afetaram a constante de velocidade sugerindo que o tempo de residência do manganês no mangue está correlacionado com as variações destas variáveis.

A cinética de oxidação homogênea foi observada com um tempo de meia vida médio de 12 horas e as diferenças nas constantes de velocidade, provavelmente deve-se a influência dos ciclos de marés e demais parâmetros. Considerando que nas marés de maior amplitude o tempo de meia vida ficou entre uma baixa mar e uma preamar sugerem que o Mn oxidado precipite no mangue, entretanto outros fatores como amostragem durante um ciclo completo de maré, e controle do fluxo da água que entra e sai do canal precisam ser investigados

juntamente com o estudo da oxidação do Mn para evidenciar se os óxidos de manganês ficam retidos dentro do mangue ou são exportados para áreas adjacentes da Baía de Sepetiba.

#### AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Radiometria e Dosimetria, IRD, laboratório de Metrologia pelo fornecimento do Mn-54

#### BIBLIOGRAFIA

[1] BRULAND, K. W.; KNAUER; G. A, MARTIN, J. H. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the monograms per Liter level in seawater. **Anal. Chim. Acta**, v. 105, p. 233 – 245, 1979.

[2] Turekian, K. K. **Rivers, tributaries, and estuaries, in: Impingement of man on the oceans**, Wiley-Interscience, N.Y, 1971.

[3] NEALSON, K. H., TEBO, B. M., ROSSON, R. A. Occurrence and mechanism of microbial oxidation of manganese. **Advances in Applied Microbiology**, Academic Press, Inc. v. 33, p. 279-31, 1988.

[4] GHIORSE, W. C.; HIRSCH P. An ultra structural study of iron and manganese deposition associated with the extra cellular polymers of Redomicrobium-like budding bacteria. **Arch. Microbiol.** v. 123, p. 213 – 226, 1979.

[5] MORGAN, J. J. Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters. In: **Principles and Applications of Water Chemistry**, Wiley and Sons, New York, p. 561-624, 1967.

[6] RIBEIRO, Jr. M. G. **Dinâmica do Manganês em um Canal de Maré de um Manguezal da Baía de Sepetiba – RJ**. Niterói, 64 p. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica) Universidade Federal Fluminense, 1994.

[7] OVALLE, A. R. C. **Dinâmica Hidrogeoquímica de um Canal de Maré em um Ecossistema de Manguezal de Itacuruçá, Baía de Sepetiba, RJ**. São Carlos, 157 p. Tese (Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais) - Universidade Federal de São Carlos, 2000.

[8] CARPENTER, J. H. The accuracy of Winkler method for dissolved oxygen analysis. **Limnology Oceanography**, Wisconsin. v. 10, p.135-140, 1965.

[9] LANDING, W. BRULAND, K. W. (1980) Manganese in the North Pacific. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 49, p. 45 – 56,1980.

[10] SUNDA, W. G.; HUNTSMAN, S. A. Microbial oxidation of manganese in a North Carolina estuary. **Limnology Oceanography**, v. 32, n. 3, p. 552 – 554, 1987.

[11] APETEC MCA **Aplication Multichannel Analyser, versão 6.31 para windows versão 3.95**, Ontário, três disquetes de 1.44 Mb, 1988.

[12] CANESIN, F. P., **Comportamento Cinético do manganês numa Floresta de Manguezal Itacuruçá, RJ**. Niterói, 143 p. Dissertação (Doutorado em Geociências – Geoquímica) Universidade Federal Fluminense, 2000.

[13] SPRATT, Jr. H. G., HODSON E. R SPRATT, Jr. The effect of changing water chemistry on rates of manganese oxidation in surface sediments of a temperature salt marsh and a tropical mangrove estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 38, p. 119 – 135, 1994.

#### ABSTRACT

The redox cycling of manganese has pronounced effects on the adsorption of trace elements onto oxide surfaces is leaving these unavailable for the biota. Specific constants for the kinetics oxidation reaction of Mn in mangrove ecosystems have been measured. Water samples with different characteristics were collected in a tidal creek in a mangrove forest growth at Itacuruçá, RJ. The methodology used to study the kinetics was, incubation of the water, in laboratory, with Mn-54. The oxides precipitates were filtered at constant intervals of time. The Mn-54 decay on the filters and filtrates were counted, for 600 s, in HPGe and associated electronics ORTEC. Ln A x t diagram showed an autocatalytic kinetic behavior. Temperature, pH, O<sub>2</sub> dissolved, salinity, Mn (II) and Mn (IV) were appraised. The rate constant k<sub>1</sub> varied from 1,0 x 10<sup>-5</sup> to 4,0 x 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup>. The k<sub>2</sub> rate constant had a larger variation, according to the other kinetic model that shows more of a heterogeneous affect, or catalysis via bacteria. We found a mean half life for Mn(II) of 12 h for the homogeneous kinetics in the mangrove. Rate constants increased with the pH, temperature, O<sub>2</sub> dissolved, tide height, and decrease with salinity.