

Avaliação da biodisponibilidade de metais em sedimentos de manguezais da área do Complexo Estuarino de Suape-PE.

P. B. Silveira^{1,2}; P. S. Alves¹; A. M. Almeida^{1,2}; C. A. Silva Filho²; E. Valentim^{1,2}, C. A. Hazin^{1,2}

¹Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife-Pernambuco, Brasil

²Divisão de Monitoração Ambiental/DIAMB, Centro Regional de Ciências Nucleares, 50740-540, Recife-Pernambuco, Brasil

pbs2301@hotmail.com,

(Recebido em 29 de março de 2013; aceito em 15 de julho de 2013)

Manguezais são reconhecidamente áreas de deposição de materiais terrestres e marinhos, portanto potencialmente acumuladores de metais pesados. Por outro lado, eles são uma importante fonte de detritos que formam a base da maioria das cadeias alimentares costeiras tropicais. Assim, os metais acumulados nos mangues podem potencialmente contaminar tais cadeias e, através delas, eventualmente atingir populações humanas. Por este motivo, sua determinação constitui um dado importante para o estabelecimento de critérios de qualidade e de controle da poluição em geral. No intuito de contribuir com o estudo desses ambientes, foram analisados os sedimentos dos mangues dos rios Massangana e Tatuoca, na área do Complexo Industrial Portuário de Suape, em Pernambuco – Brasil. As concentrações dos metais Cd, Pb, Al, Zn e Fe foram determinadas por espectrometria de absorção atômica. Os teores obtidos para os metais [Cd (< 0,10 mg.kg⁻¹), Pb (<0,05 mg.kg⁻¹ – 3,14 mg.kg⁻¹), Mn (12 mg.kg⁻¹– 65 mg.kg⁻¹), Zn (<0,04 mg.kg⁻¹), Fe (710 mg.kg⁻¹ - 15000 mg.kg⁻¹), Al (1100 mg.kg⁻¹ – 1600 mg.kg⁻¹)] foram comparados com alguns valores de referência internacionais (National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA e Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines), os quais apresentaram concentrações abaixo dos níveis estabelecidos, sugerindo a não biodisponibilidade desses metais para a biota. A atuação das marés e a alta granulometria das amostras podem ainda dificultar a acumulação desses metais nos sedimentos da região. Entretanto, estes níveis podem ser danosos aos organismos bentônicos os quais, ao estarem fixados no substrato, podem estar mais suscetíveis à contaminação. Palavras-chave: Manguezais, Metais, Suape-PE.

Assessment of the bioavailability of metals in sediments of mangrove area of the Estuarine Complex of Suape, Pernambuco.

Mangroves are known areas of deposition of terrestrial and marine materials, being thus potentially accumulators of heavy metals. Moreover, they are a major source of debris which forms the basis of most tropical coastal food chains. Thus, metals accumulated in mangroves can potentially contaminate such chains and reach human beings. For this reason, their determination is an important factor for the establishment of quality standards and for the control of pollutants in general. In order to contribute to the study of these environments sediments from mangroves and from the Massangana and Tatuoca Rivers in the area of the Industrial Portuary Complex of Suape, in the State of Pernambuco - Brazil were analyzed. The concentrations of the metals Cd, Pb, Al, Zn and Fe were determined by atomic absorption spectrometry. The levels obtained for [Cd (< 0.10 mg.kg⁻¹), Pb (<0.05 mg.kg⁻¹ – 3.14 mg.kg⁻¹), Mn (12 mg.kg⁻¹– 65 mg.kg⁻¹), Zn (<0.04 mg.kg⁻¹), Fe (710 mg.kg⁻¹ - 15000 mg.kg⁻¹), Al (1100 mg.kg⁻¹ – 1600 mg.kg⁻¹)] were compared with some international reference values (National Oceanic and Atmospheric Administration - NOAA and Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines), which showed concentrations below the established levels, suggesting no bioavailability of these metals to the biota. The variation of the sea tides and the particle size of the samples may still hinder the accumulation of these metals in the sediment of the region. However, these levels can be harmful to benthic organisms which are fixed to the substrate being, therefore, more susceptible to contamination.

Keywords: Mangroves, heavy metals, Suape-PE.

1. INTRODUÇÃO

Os manguezais são conhecidos como sendo ambientes altamente produtivos e de grande interação com ecossistemas vizinhos. Este ecossistema favorece os depósitos sedimentares, agindo como barreira natural contra as intempéries marítimas sendo capaz de armazenar grande quantidade de material particulado, que pode funcionar como “armadilha” para os metais^{1,2}. Os metais são retidos no compartimento sedimentar por processos de adsorção, troca catiônica, precipitação, coprecipitação, complexação / floculação, ou são incorporados em posições inertes³. Através desses processos, as diferentes fases geoquímicas - óxidos de Fe e Mn, carbonatos, matéria orgânica, sulfetos, argilas, entre outras, que constituem os sedimentos, competem fortemente entre si na partição dos metais, cuja distribuição final depende da concentração dos diversos substratos. As condições físico-químicas do meio, ao interferirem no tipo de ligação metal/substrato, também afetam a partição geoquímica dos metais e consequentemente, sua mobilidade no sistema, solubilizando-os ou não, tornando-os mais ou menos disponíveis para a biota^{1,4}.

Os metais pesados chegam ao manguezal associados à fração oxidada do material particulado em suspensão carreado pelas marés. As partículas contendo metais são depositadas nos sedimentos de mangue quando o fluxo da maré para e permite a sedimentação. Uma vez depositado nos sedimentos, o material particulado em suspensão rico em metais pesados é eficientemente retido pelo emaranhado de raízes, pneumatóforos e raízes aéreas, típicas dos manguezais. Os substratos oxidados presentes no material particulado em suspensão, principalmente óxi-hidróxidos de Fe e Mn, são reduzidos e solubilizados, liberando metais para a fase líquida⁵.

Assim, quando um elemento passa de um sistema redutor, no qual ele se encontra indisponível para os organismos, para um sistema oxidante, ocorre transferência e a sua forma química é modificada, modificando também sua dinâmica. Na nova condição oxidante, o metal passa a uma forma disponível aos organismos, constituindo risco de exposição para o ecossistema e eventualmente para o homem. O problema da mobilidade é particularmente importante quando é necessário prever os efeitos de modificações físico-químicas causadas por intervenções antrópicas, como no caso do Programa de Despoluição da Baía de Guanabara (PDBG). Segundo alguns autores, a redução na carga de matéria orgânica resultante de programas de saneamento aumentou a mobilidade dos metais^{6,7}. Outro exemplo, é o caso das dragagens em áreas de portos^{8,9} onde, em condições físico-químicas muito redutoras, os metais ficam imobilizados na forma de sulfetos e metasulfetos^{10; 11; 12}. Contudo, os procedimentos de aeração intensa causados pelos procedimentos de dragagem podem remobilizar os metais, mesmo aqueles que contaminaram o local há muitos anos^{13,14, 15, 16, 17, 9}. Desta forma, este trabalho tem por objetivo avaliar a biodisponibilidade dos metais Cd, Pb, Al, Zn e Fe nos sedimentos, correlacionando esta biodisponibilidade com o teor de matéria orgânica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O litoral de Pernambuco apresenta uma extensão de 187km^{2, 18, 19}, incluindo o complexo estuarino de Suape, onde mostra a Figura 1, localizado nos municípios do Cabo e Ipojuca, entre as latitudes 8°20'00"S e 8°29'00"S e longitudes 34°56'30"W e 35°03'00"W. As áreas estuarinas de Pernambuco, em 1970, abrangiam 250km² cobertos por água e 174km² por manguezal²⁰. Atualmente, várias destas áreas de manguezal já se encontram destruídas, principalmente por desmatamento, aterramento e introdução de substâncias poluentes. No presente trabalho, foram analisados os sedimentos dos mangues dos rios Massangana e Tatuoca, na área do Complexo Industrial Portuário de Suape, em funcionamento desde 1986 no Estado de Pernambuco – Brasil.

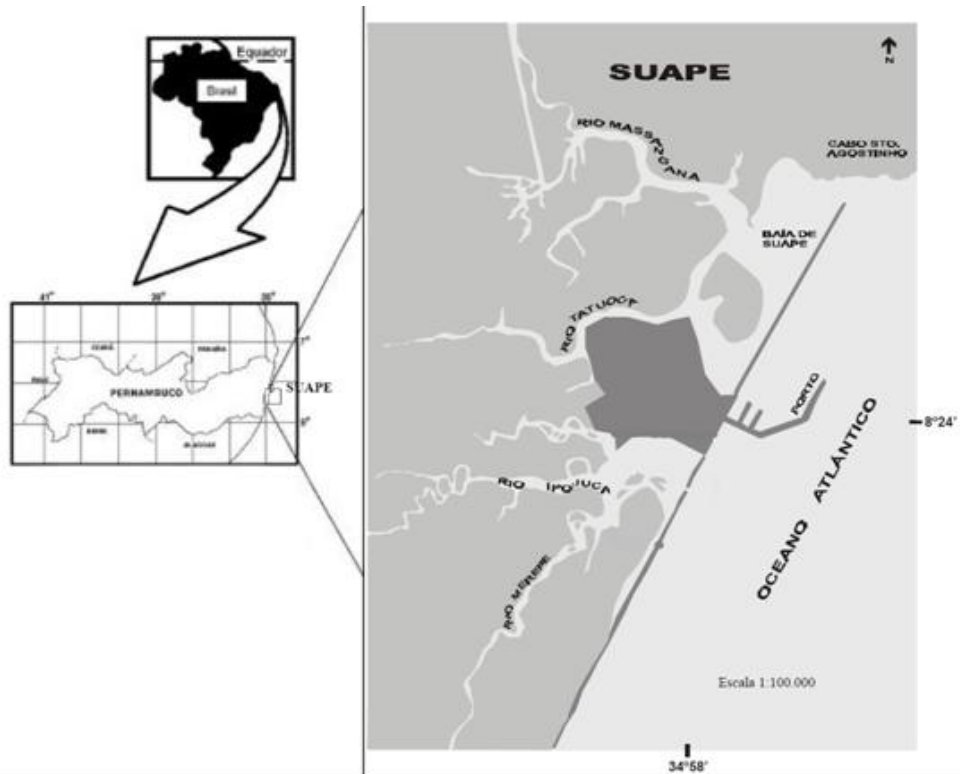


Figura 1: Área de estudo SUAPE - PE (Brasil).

2.1 Coleta e amostragem

Foram coletadas sete amostras de sedimentos nas áreas de manguezais dos Rios Massangana (Pontos 1, 2, 3 e 4) e Tatuoca (Pontos 5, 6 e 7). As coletas dos pontos do mangue do Rio Massangana encontram-se entre as latitudes $08^{\circ}21'42,9''S$ e $08^{\circ}20'04,6''S$ e longitudes $34^{\circ}58'09,4''W$ e $34^{\circ}59'59,6''W$, os pontos do mangue do Rio Tatuoca situam-se entre as latitudes $08^{\circ}22'57,0''S$ e $24'04,8''S$ e longitudes $34^{\circ}58'02,0''W$ e $34^{\circ}58'24,2''W$.

O teor de matéria orgânica total foi obtido através do método gravimétrico, a partir da combustão de 1g do sedimento previamente seco em forno mufla (em triplicata) a $360^{\circ}C$ por 24 horas. O teor de carbonatos foi obtido levando a mesma amostra da determinação da matéria orgânica a $1050^{\circ}C$ por 5 horas²¹, como mostra a Figura 2.

As concentrações dos metais Zn, Pb, Mn, Al, Cd e Fe foram obtidas a partir da lixiviação de 5g de amostra seca (em triplicata), sendo esta lixiviação feita com ácido clorídrico 0,5M em meio nítrico. Os teores dos metais foram determinados a partir dos extratos obtidos, por espectrofotometria de absorção atômica de chama.

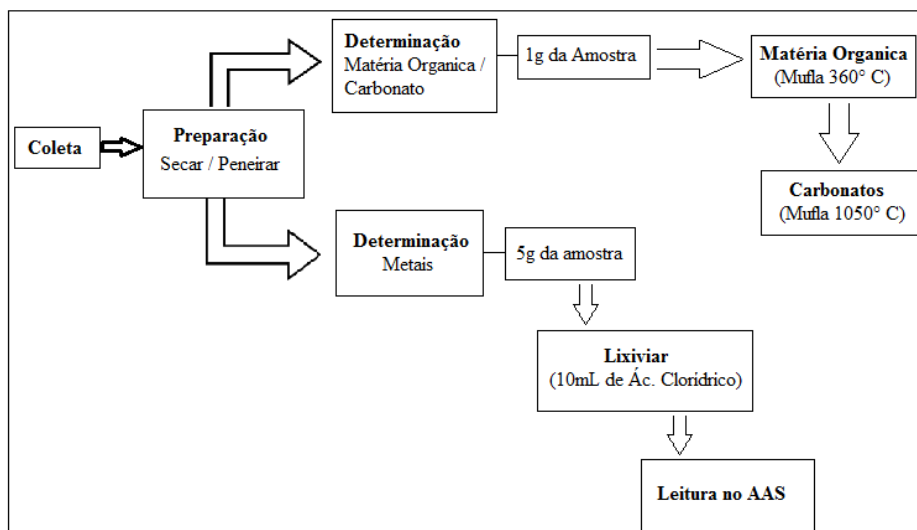


Figura 2: Fluxograma das análises das amostras de sedimento coletadas em Suape-PE.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de Matéria Orgânica (M.O) nos sedimentos variaram de 3,06-14,95% apresentados na Figura 3. Oliveira (2000), estudando zonas de manguezal na Baía de Camamu-BA, encontrou teores que variaram de 2,6% a 27,6% e relacionou esses valores à disposição dos sedimentos que compõem o substrato da região. Mochel (1995) identificou 0,5% a 4,5% de M.O em Coroa Grande-RJ e relacionou essas baixas concentrações à fração granulométrica usada (<63 μ m). Os teores aqui determinados podem estar relacionados à proximidade das estações de amostragem a centros urbanos e industriais, além da M.O produzida pelo próprio mangue.

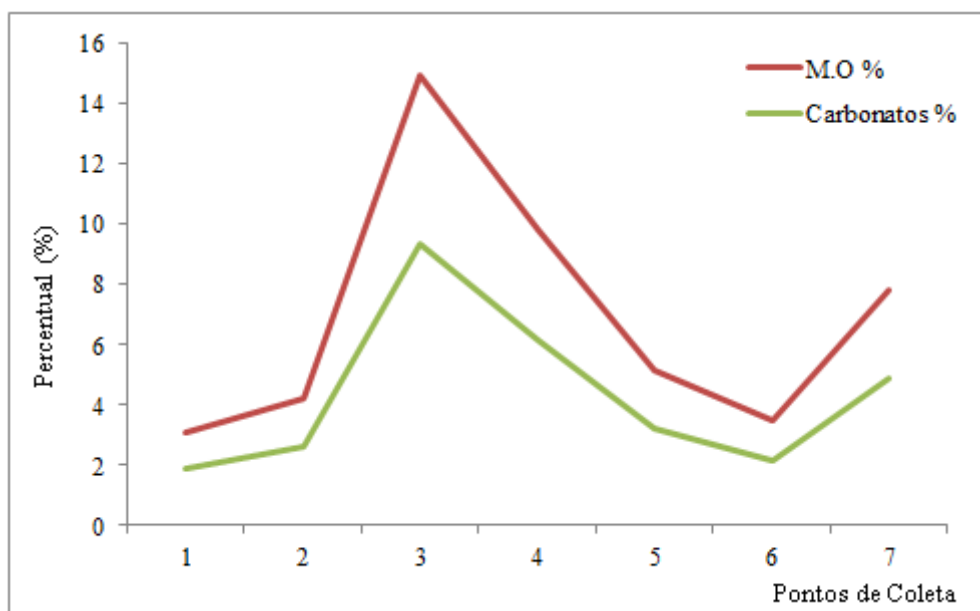


Figura 3: Teores de M.O. e carbonatos nas estações de coleta.

Observa-se que os maiores teores de M.O foram obtidos no ponto 3 (14,96%), assim como os teores de carbonatos (9,35%). Comparando-se estes valores com os teores de metais apresentados nas Figuras 4 e 5, observa-se um comportamento inverso.

No ponto 1 e no ponto 7, as concentrações de Pb estão abaixo do limite de detecção, apesar deste ponto (ponto 1) apresentar os maiores valores para Mn, Zn e Fe. Além disso, os teores de Cd ficaram abaixo do limite de detecção.

Este comportamento diferenciado para os pontos estudados ressalta a importância de processos geoquímicos na retenção e acumulação de metais nessas regiões. Esses processos envolvem reações de adsorção/absorção pelos argilo-minerais, complexação por moléculas orgânicas, e coprecipitação com óxidos hidróxidos de Fe e Mn, dentre outros²².

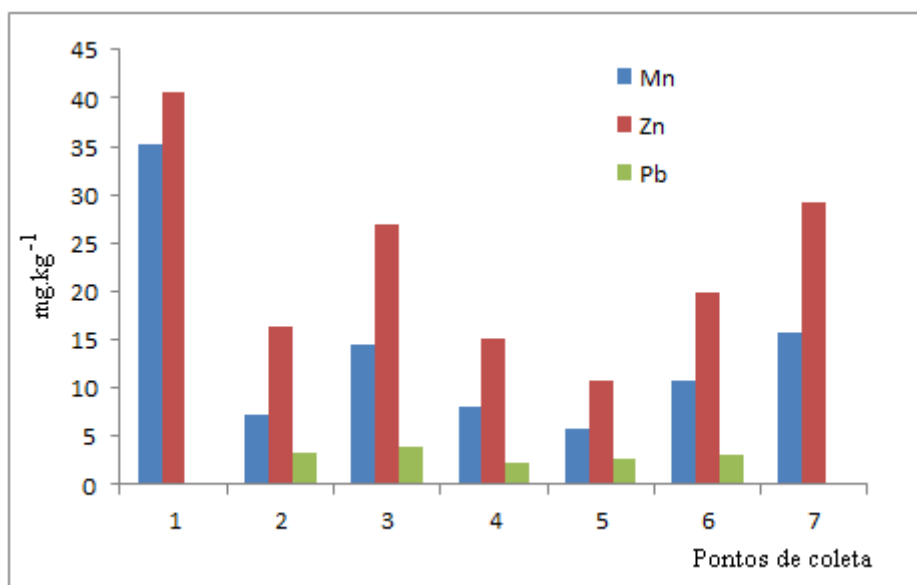


Figura 4: Concentrações dos metais Mn, Zn e Pb em sedimentos.

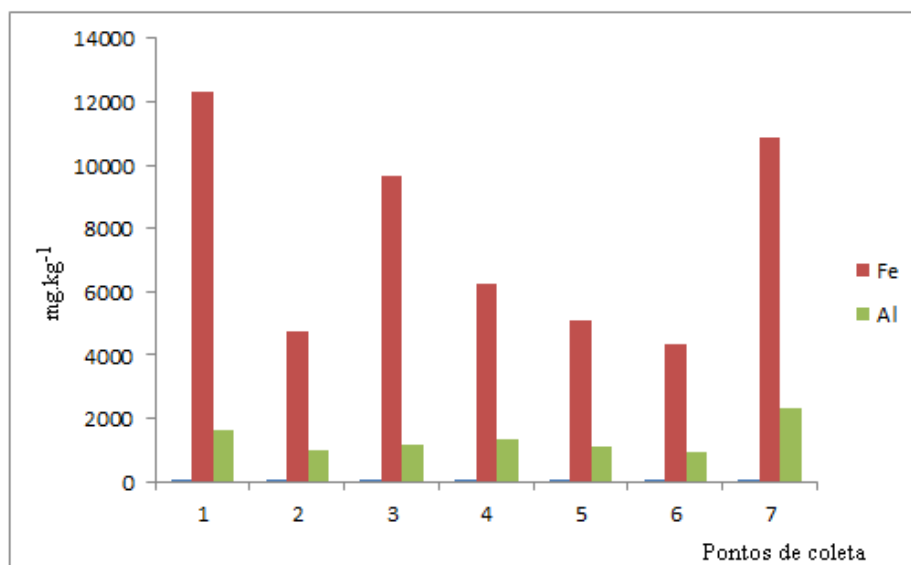


Figura 5: Concentrações dos metais Fe e Al em sedimentos.

A Tabela 1 apresenta uma matriz dos coeficientes de correlação (r) para os elementos analisados. Nesta Tabela, os valores em negrito representam coeficientes de correlação estatisticamente significativos. A Tabela 1 evidencia dois agrupamentos de correlações positivas: o primeiro, entre o Fe, Mn e Al e o segundo entre o Fe e o Al e os metais de interesse ambiental. Estas correlações indicam efeitos de precipitação/coprecipitação desses metais com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, ou indicam que eles foram adsorvidos aos argilo-minerais presentes na área, podendo vir a influenciar a disponibilidade e transporte desses metais em trocas que acontecem na interface água-sedimento.

Tabela 1: Matriz de correlação entre metais, M.O e carbonatos nos sedimento coletados.

	Mn	Zn	Fe	Al	M.O. %	Carbonatos%
Mn	1					
Zn	0,98104311	1				
Fe	0,90415475	0,96980269	1			
Al	0,99864654	0,96963622	0,88071186	1		
M.O. %	-0,31213135	-0,12210664	0,12364644	-0,36112089	1	
Carbonatos%	-0,54940554	-0,3770685	-0,13979393	-0,59211962	0,96529728	1

Como o Brasil ainda não dispõe de uma norma ambiental que estabeleça critérios de qualidade para sedimentos em geral, adotaram-se critérios estabelecidos na literatura para sedimentos marinhos, aceitos por agências ambientais internacionais, como por exemplo: National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Environment Canadá. A Tabela 2 apresenta esses dados de referência.

Tabela 2: Comparação dos resultados do Mangue dos rios Massangana e Tatuoca com valores de referência. (NI: Não Informado. Em negrito os valores médios).

Elementos	Intervalo Média Aritmética	Referência do NOAA ¹ Sedimento de Rio Background	Ref. do Envir. Canadá ²	
			TEL	PEL
Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	16,40 – 40,62 27,99	7,0 – 38,0	123	315
Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	<L.D 3,35 – 3,90	0,1 – 0,3	0,60	3,53
Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	3,62	4,0 – 17,0	35	91,3
Al ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1.015 – 1.633 1.264	2.600	NI	NI
Fe ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	4.721 – 12.312 8.898	9.900–18.000	NI	NI
Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	7,23 – 35,16 18,97	400	NI	NI

Analisando-se os valores de referencia de Zn e Pb estabelecidos pelo TEL (effects level) do NOAA (123 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e 35 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente) e Environment Canada (123 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e 35 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente), observa-se que os teores encontrados neste estudo situam-se abaixo desses limites.

4. CONCLUSÃO

As correlações positivas de alguns metais com Fe e Al e Mn evidenciam que os metais estão sendo controlados por processos geoquímicos envolvendo reações com oxi-hidróxidos de Fe e Mn. As análises comparativas com valores de referência internacionais (NOAA e Environment Canada) mostram que as concentrações dos metais na área de estudo que estão biodisponíveis estão dentro de limites aceitáveis para a comunidade biótica. Deve-se ter em mente, porém, que o Complexo Industrial Portuário de Suape está em franca expansão, sendo necessário um acompanhamento da área estudada e a ampliação dos estudos a outras áreas do complexo.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão da bolsa de pesquisa e ao Laboratório da Divisão de Análises Ambientais do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CRCN-NE/CNEN).

-
1. Neto, A. A. B.; Freire, G.S.S; Gomes, D. F.; Gouveia, S. T. Distribuição geoquímica de metais pesados em sedimentos de manguezais de Icapuí – CE. [Dissertação]. [Ceará] Universidade Federal do Ceará. 2006.
 2. 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, *Revista de Biologia e Ciências da Terra*. 2007, 2: 65-82.
 3. Nizoli, E. C. Contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos do rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). [Dissertação]. [Campinas]. Universidade Estadual de Campinas. 2007.
 4. Torres, R. F.; Lacerda, L. D.; Aguiar, J. E. Biodisponibilidade de Cu e Pb em sedimentos de um canal de maré afluyente do estuário do Jaguaribe – CE. III Congresso Brasileiro de Oceanografia – CBO'2008 I Congresso Ibero-Americano de Oceanografia – I CIAO Fortaleza (CE), 2008.
 5. Oliveira, O. M. C. Diagnóstico Geoambiental em zonas de manguezal da Baía de Camamu-BA. [Tese]. [Bahia]. Universidade Federal da Fluminense. 2000.
 6. Barrocas, P. R. G.; Wasserman, J. C. Mercury behavior in sediments from a subtropical coastal environments in SE Brazil. In: Wasserman, J.C; Silva-Filho, E. V; Vilas-Boas, R. (Ed). *Environmental Geochemistry in the Tropics* Springer-Verlag: Heidelberg, 1998, 72: 171-184.
 7. Barrocas, P. R.G; Wasserman, J. C.O. Mercúrio na Baía de Guanabara: Uma revisão histórica. *Geochimica Brasiliensis*. 1995, 2: 115-127.
 8. Caplat, C.; Texier, H.; Bariller, D.; Lelievre, C. Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-em-Bessin. *Marine Pollution Bulletin*. 2005, 5: 504-511.
 9. EIA - Estudo de Impacto Ambiental. Porto Sudeste 2331-00-EIA-RL-0001-00 Agosto de 2008.
 10. Bertolin, A.; Mazzocchin, G.A.; Rudello, D.; Ugo, P. Seasonal and depth variability of reduced sulphur species and metal ions in mud-flat pore-waters of the Venice Lagoon. *Marine Chemistry*. 1997, 1-2: 127-140.
 11. Paquett, K. E.; Helz, G. R. Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters: The importance of zero-valent sulfur. *Environmental Science Technology*. 1997, 31: 2148-2153.
 12. Kim, C.S.; Brown, J. R.; G.E , Rytuba, J. J. Characterization and speciation of mercury bearing mine waster using x-ray absorption spectroscopy. *The Science of the Total Environment*. 2000, 1-3: 157-168.
 13. Batley, G.E., Gardner, D.A. A Study of copper, lead and cadmium spciation in some estuarine and marine waters. *Estuarine Coastal Shelf Science*. 1978, 7: 59-70.
 14. Förstner, U.; Wittmann, G. T. W. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1979, 486p.
 15. Scults, T.; Korhonen, P.; Virtanen, M. A mercury model used for assessment of dredging impcts. *Waters, Air and Soil Pollution*. 1995, 80: 1171-1180.
 16. Thornton, I. Impacts of mining on the environment; Some local, regional and global issues. *Applied Geochemistry*. 1996, 1-2: 355-361.
 17. Vale, C.; Ferreira, A. M.; Micelo, C.; Caetano, M.; Perreira, E.; Madureira, M. J.; Ramlhosa, E.; Calmano, W.; Roeters, P.; Mobility of conminants in relation to dredging operations in a mesotidal estuary (Tagus estuary, Portugal). *Water Science Techniques*. 1998, 6-7: 25-31.

18. Gomes, M. A. Composição e variação anual do fitoplâncton na plataforma continental norte de Pernambuco. [Dissertação]. [Recife]. Universidade Federal de Pernambuco, 1989.
19. Souza, M. M. A. & sampaio, E. V. S. B. Tipos fisiográficos dos manguezais de Suape-PE. Estrutura da vegetação e sedimento. In: Conference “Sustainable use of estuaries and mangrove: challenges and prospect”, Recife. 2000.
20. Pereira, S. B. Aspectos ecológicos de áreas de manguezais em Pernambuco. ANAIS da 45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência. Universidade Federal de Pernambuco. 885p, 1993.
21. Loring, D.H.; Rantala, R.T.T., Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Earth-Science Reviews, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam: 1992, 32.: 235-283.
22. Oliveira, L. C.C. Estudo Geoquímico dos sedimentos de Manguezal da região estuarina do Norte da Baía de Todos os Santos – BA. [Dissertação]. [Fortaleza]. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004
23. Mochel, F.R. Endofauna do manguezal. EDUFMA, São Luís, 121p. 1995.