

DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAIS DE ICAPUÍ – CE

AGUIAR NETO, A. B.¹; FREIRE, G.S.S¹; GOMES, D. F¹.; GOUVEIA, S. T.²

1.Universidade Federal do Ceará, Departamento de Geologia, Laboratório de Geoquímica Ambiental, tonyigneous@yahoo.com.br

2. Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Laboratório de Estudos em Química Analítica, stgouveia@gmail.com

Os manguezais vêm sofrendo grandes interferências antrópicas o que vem acarretando danos diversos a esse ecossistema. No intuito de contribuir com o estudo desses ambientes, foram analisados geoquimicamente os sedimentos de zonas de manguezais de Icapuí (litoral leste do Estado do Ceará), que estão predispostos a sofrerem interferências das atividades petrolíferas adjacentes. O presente trabalho fornece os primeiros dados de matéria orgânica (MO) e teor de metais pesados desse ecossistema, de forma a avaliar e/ou identificar possíveis graus de contaminação em metais pesados. A partir dos resultados dos parâmetros analisados, tornam-se identificáveis possíveis correlações entre esses parâmetros podendo auxiliar na interpretação da origem desses metais (antrópica ou natural). Na zona de manguezal foram estabelecidas cinco estações de amostragem com coleta de sedimentos superficiais e subsuperficiais. As amostras foram preparadas e analisadas em laboratório, sendo determinados o conteúdo de M.O e os teores de Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Cd, V, Mn, Fe, Al e Se seguindo metodologias específicas. O conteúdo de M.O nos sedimentos variou entre 0,15-0,70% . Os teores de Cu, Zn, Ni, Pb, Cr e V não ultrapassaram a 20 µg/g (0,75 – 17,25), exceto numa estação próximo a um pequeno porto onde os teores para Cu, Zn e Pb excederam esses valores. O Cd foi detectado apenas em duas estações com teores de 0,05 µg/g. O Se não foi detectado em nenhuma amostra estudada. Os teores de Fe e Mn variaram de 82 – 8450 µg/g. Já os teores para Al foram de 0,35 até valores superiores a 0,85 % (Saturação). Na zona de manguezal estudada o estudo estatístico revelou interdependência significativa do teor de M.O apenas para os metais Ni, Fe, Cr e V. Possivelmente as reações de organocomplexação estejam sendo mais efetiva na adsorção dos metais que mostraram-se correlacionados com a M.O.

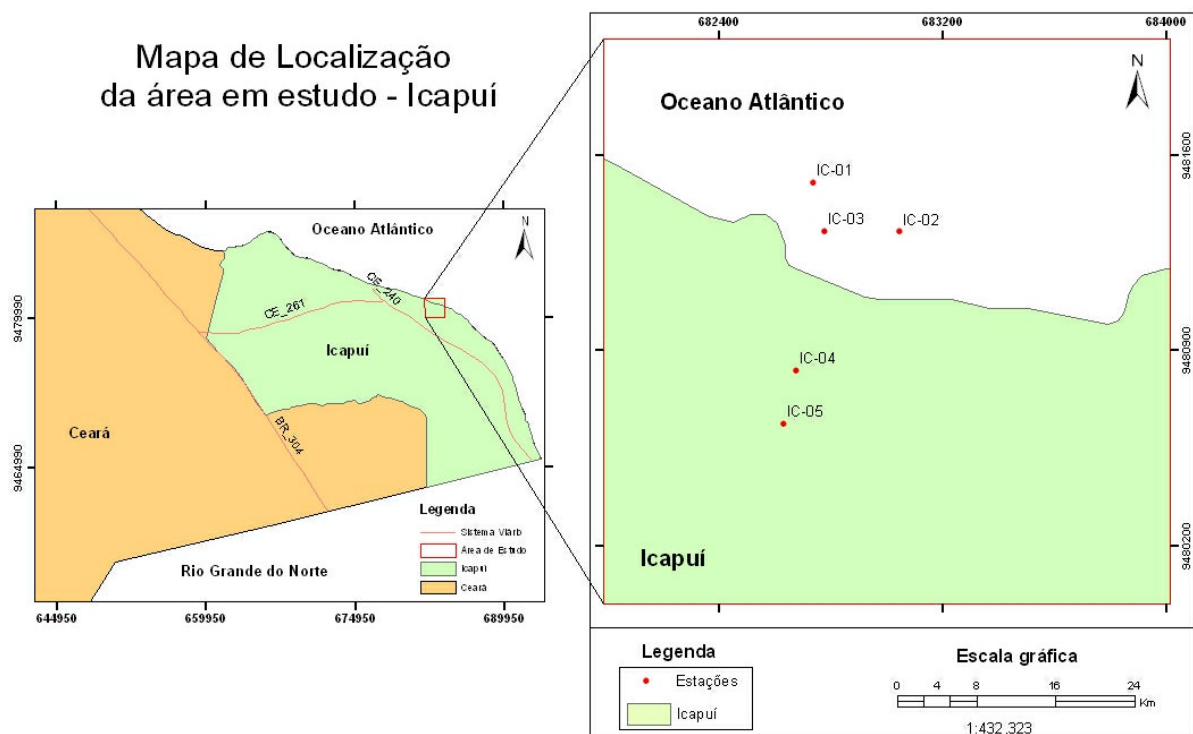
Palavras-chave: Sedimentos, metais pesados, manguezal, Icapuí

1. INTRODUÇÃO

Manguezais são regiões próximas ao mar, que recebem tanto água salgada, pela ação das marés, como água doce dos rios que ali desembocam. É um ecossistema costeiro, de transição entre os ambientes terrestres e marinhos, característicos de regiões costeiras tropicais e subtropicais estabelecendo-se nas zonas entre marés e sujeito ao regime das marés. (Soares, 1997).

Os manguezais de Icapuí encontram-se localizados a leste do Estado do Ceará, pertencendo ao município considerado. O acesso é feito pela BR-304, através da CE-261 e distam aproximadamente 200 Km de Fortaleza. A área de estudo corresponde a 12 Km².

O presente trabalho visa avaliar geoquimicamente os sedimentos de manguezais de Icapuí fornecendo dados e subsídios que contribuam com o monitoramento desses ecossistemas no intuito de preservar suas características naturais e minimizar as interferências antrópicas que desestabilizam as interações organismos-ambiente. Como objetivos específicos: Determinar o conteúdo de matéria orgânica nos sedimentos de manguezais de Icapuí. Determinar o teor para os elementos: **Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Cd, Se e V**. Demonstrar possíveis correlações entre o conteúdo de M.O e metais pesados presentes nos sedimentos de manguezais das áreas consideradas.



Esses ecossistemas estão predispostos a sofrerem interferências das atividades petrolíferas adjacentes oriundas dos campos de exploração da Fazenda Belém cuja empresa operadora é a PETROBRAS.

A área onde se encontram localizados os manguezais de Icapuí é formada geologicamente pelos sedimentos da Formação Barreiras e coberturas sedimentares quaternárias (Holoceno). Em alguns locais restritos afloram também o arenito Açú e o calcário Jandaíra (Bacia Potiguar). Esses litótipos são caracterizados como seqüências flúvio-marinhas transgressiva do final do Jurássico.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Manguezais

Os manguezais são ambientes costeiros dominados por uma vegetação de mangue, com árvores que podem atingir cerca de 20 metros de altura e 100 anos de idade.

Os bosques de mangues podem ser classificados de acordo com a localização em ribeirinho (margeando os rios e riachos), ilhota (distribuídos em ilhotas fluviais) e bacia (encontrado em áreas mais afastadas dos mangues). No nordeste existe um tipo de manguezal conhecido como mangue seco, onde predominam árvores de pequeno porte e solo com alta salinidade. Já no sudeste predominam bosques de arbustos.

O solo é formado por uma lama de coloração cinza-escuro a preta, rica em sulfeto de hidrogênio (H_2S), o que causa um odor característico de enxofre (ovo podre), principalmente nos manguezais degradados e poluídos. Na lama predominam raízes e materiais decompostos, formados por areias de origem marinha carregadas pelo vento e correntes marinhas e restos de galhos, folhas e animais, sendo sua superfície rica em matérias orgânicas, que servem de alimento aos peixes e crustáceos. (Fonte: Museu do Una – Disponível em: <http://www.museudouna.com.br/mangue.htm>).

2.1.1 Os manguezais no Estado do Ceará.

O Estado do Ceará possui uma costa de 560 km de extensão. Ao longo dessa costa ocorrem tabuleiros, falésias, restingas, dunas, lagoas e manguezais. Em relação aos manguezais, eles somam cerca de 22.936 hectares, distribuídos entre 12 diferentes rios. As ações antropogênicas sobre os manguezais cearenses, destruindo a vegetação e as comunidades animais associadas, não diferem daquelas praticadas em outras partes do Brasil. Uma das formas de destruição mais antigas dos manguezais no Nordeste que ocorre também no Ceará, é a transformação da área em salinas. (SEMACE, 1990).

2.2 Os Metais Pesados

O termo metal pesado refere-se a uma classe de elementos químicos, muitos dos quais venenosos para os seres humanos. Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não-degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam a sua toxicidade. Os locais de fixação final dos metais pesados são os solos e sedimentos. Os metais pesados estão situados, na Tabela Periódica, perto da parte inferior, sendo suas densidades altas em comparação a de outros matérias comuns (BAIRD, 2002).

2.2.1 Fonte

Embora ao se pensar nos metais pesados como poluentes da água e como contaminantes de nossos alimentos, eles são em sua maioria transportados de um lugar para outro por via aérea, seja como gases ou como espécies adsorvidas sobre ou absorvidas em material particulado (BAIRD, 2002).

Segundo Lacerda (1998), os metais pesados podem ser encontrados como material em suspensão em águas estuarinas, ligados a sólidos inorgânicos, sólidos orgânicos e microorganismos ou, como material dissolvido, apresentando reação com a água.

As concentrações de metais pesados podem proceder de vários aportes: (1) pelo intemperismo das rochas e fragmentos de rochas em leitos de rios; (2) pela precipitação ou solubilização de substâncias adsorvidas e conseqüentes mudanças das características físico-químicas das águas; (3) originados de resíduos biológicos e produtos de decomposição de substâncias orgânicas, de conchas calcárias e silicosas; (4) a precipitação atmosférica próxima às áreas urbanas e industriais, e (5) decorrentes de processos de descargas dos dejetos urbano-industriais.

2.2.2 Toxicidade dos Metais Pesados

Dentre os metais pesados – mercúrio (Hg), chumbo (Pb) e cádmio (Cd) – são aqueles que apresentam maiores riscos ambientais em razão de seu uso intenso, toxicidade e ampla distribuição.

2.3 Sedimento – Um importante fixador de poluentes.

O destino final dos metais pesados e também de muitos compostos orgânicos tóxicos é sua deposição e soterramento em solos e sedimentos. Os metais pesados acumulam-se freqüentemente na camada superior do solo, sendo então acessíveis para as raízes das plantas cultivadas em plantações. (BAIRD, 2002).

Os poluentes (orgânicos ou inorgânicos) associados com sedimentos são aprisionados por matrizes orgânicas ou inorgânicas por processos de adsorção. Para os metais, os principais processos de adsorção são: a co-precipitação e a co-reação com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, ácidos húmicos, estruturas argilosas e sulfetos. Esses processos químicos eventualmente controlam a biodisponibilidade de metais com os quais estão associados. (Luoma, 1983; Perin et al., 1997).

3. METODOLOGIA

3.1 Metodologia de Campo

Foi realizada uma campanha de campo em setembro de 2005.

Os sedimentos de superfície foram coletados em cinco estações distintas. Em cada estação foram determinados três pontos de amostragem alinhados perpendicularmente à linha de costa. A disposição dos pontos é mostrada na Fig.1. O ponto 1 de cada estação foi localizado na parte mais próxima à linha de maré, o ponto 2 foi demarcado a uma distância de 5m do primeiro e do terceiro ponto. Assim, o ponto 3 foi localizado mais próximo ao continente.

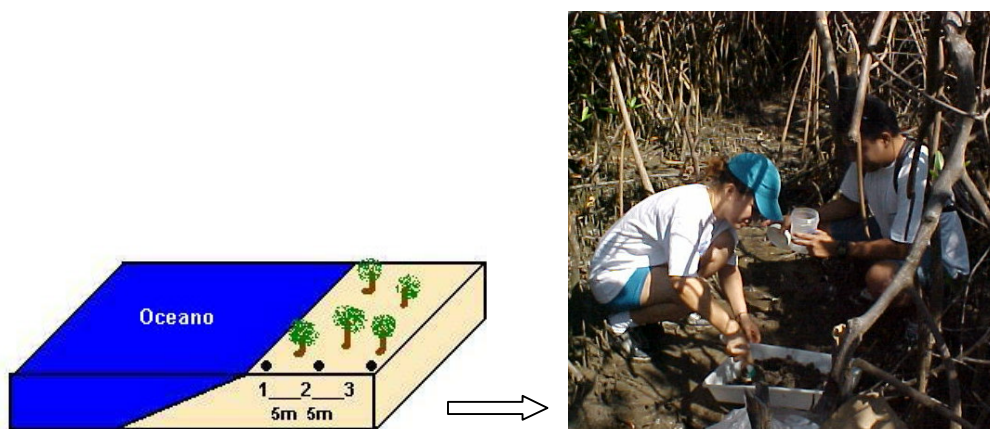


Fig. 1 – Esquema de amostragem para coleta de sedimentos superficiais.

O sedimento foi coletado a uma profundidade de até 10 +/- 5 cm (com auxílio de colheres e espátulas plásticas) para cada ponto determinado, em seguida as três sub-amostras foram homogeneizadas em bandeja plástica, gerando a amostra da estação considerada e, por fim, armazenada em potes plásticos.

Os sedimentos de subsuperfície foram obtidos por meio de testemunhagem com auxílio de canos de PVC como mostra o esquema da Fig.2. Foi obtido um testemunho para a área em questão que foi devidamente tampado e lacrado com fita adesiva até a sua chegada no laboratório de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal do Ceará, para posterior abertura do mesmo.



Fig. 2 – Testemunhagem no substrato de manguezal.

Os materiais plásticos utilizados foram previamente descontaminados com HNO_3 5% lavados com água destilada e em seguida com água deionizada.

3.2. Metodologia de Laboratório

- **ABERTURA DO TESTEMUNHO**

A abertura do testemunhos procedeu com o auxílio de uma serra elétrica em corte longitudinal, tomando-se o cuidado de não haver contato da serra com o sedimento. Em seguida, o corte foi finalizado com auxílio de uma serra de aço inoxidável.

- **DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA**

A Matéria Orgânica contida na fração granulométrica inferior a 2mm foi determinada pelo método de Walkey-Black (1947), adaptado e modificado por Jackson (1958).

O método de Walkey-Black se baseia nas reações exotérmicas, calor e oxidação com dicromato de potássio e H_2SO_4 concentrado na amostra, seguidas de titulação do excesso de dicromato com 0,5 N de sulfato ferroso amoniacal com indicador para identificação do ponto final. O cloreto contido deve ser previamente oxidado pelo Ag_2SO_4 durante a digestão da mistura.

- **EXTRAÇÃO PARCIAL PARA OS METAIS**

Strong Acid Leachable Metals (SALM): As amostras foram secadas em estufa a 60°C e peneiradas na fração de 10-mesh (2-milímetros). Em seguida foram digeridas com a combinação de HNO_3 e HCl concentrados 1:1 sob aquecimento a 90° C em bloco digestor segundo o método 8, CSR – ANALYTICAL British Columbia Ministry of Environment, Lands and Parks, (2001). Em seguida os extratos foram diluídos para um volume de 50 ml e lidos em espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma (ICP).

4. RESULTADOS

4.1 MATÉRIA ORGÂNICA

Os teores de M.O nos sedimentos variaram de 0,15-0,70% (Figuras 1 e 2), sendo que nos sedimentos superficiais esses valores variaram de 0,35%-0,70% e no testemunho de 0,15-0,51%.

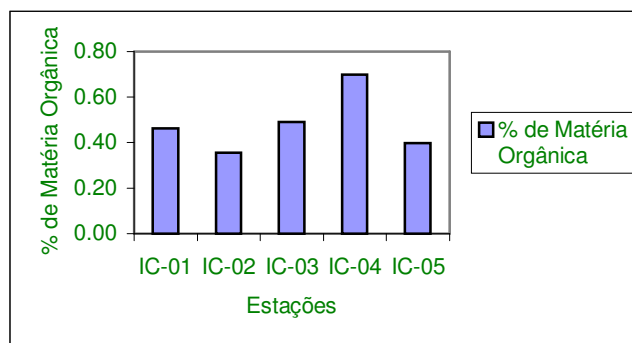


Fig.3 Variação do teor de M.O nos sedimentos superficiais de Icapuí – CE.

Foi observado no testemunho um discreto aumento do teor da M.O até a profundidade de 20cm. Em seguida tem-se o decréscimo da mesma com a profundidade.

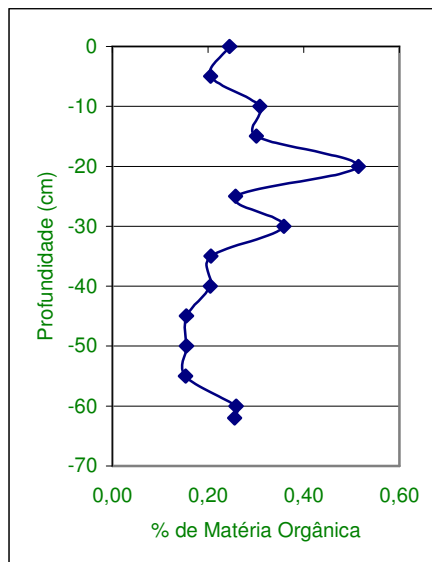


Fig.4 Variação do teor de M.O no testemunho de Icapuí – CE.

4.2 METAIS

- Sedimentos Superficiais

Os elementos **Cu, Zn, Ni, Pb, Cr** e **V** ocorreram em todas as estações de coleta, enquanto o **Cd** foi detectado apenas na estação IC-02 (0,05 $\mu\text{g/g}$) e o **Se** não foi detectado. Os teores para os elementos **Cu, Zn, Ni, Pb, Cr** e **V** variaram de 1,65-17,25 $\mu\text{g/g}$ nas estações IC-01, IC-02, IC-03 e IC-04. Na estação IC-05 os teores para os metais: **Cu, Zn** e **Pb** excederam esses valores, mostrando teores de até 141,5 $\mu\text{g/g}$. (Figura 5).

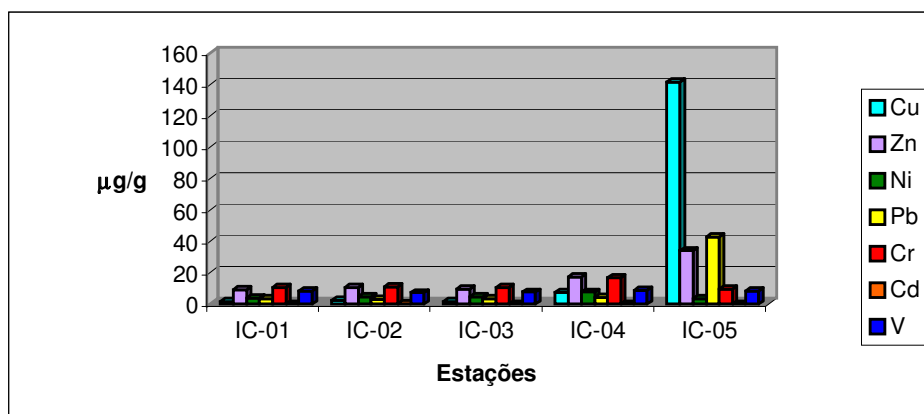


Fig. 5 Distribuição de metais nos sedimentos superficiais de Icapuí – CE.

- Testemunho de Sedimentos

Nos sedimentos do testemunho os teores para os elementos **Cu, Zn, Ni, Pb, Cr** e **V** não ultrapassaram a 13 $\mu\text{g/g}$ com valores variando de 0,75 a 12,15 $\mu\text{g/g}$, como mostra a figura 6. Esses elementos apresentaram uma distribuição similar onde os menores valores ocorreram no intervalo entre 60 e 65 cm e os maiores no intervalo entre 35 e 40 cm. O **Cd** só foi detectado na profundidade de 65cm e o **Se** não foi detectado em nenhum nível desse testemunho. (Figura 6)

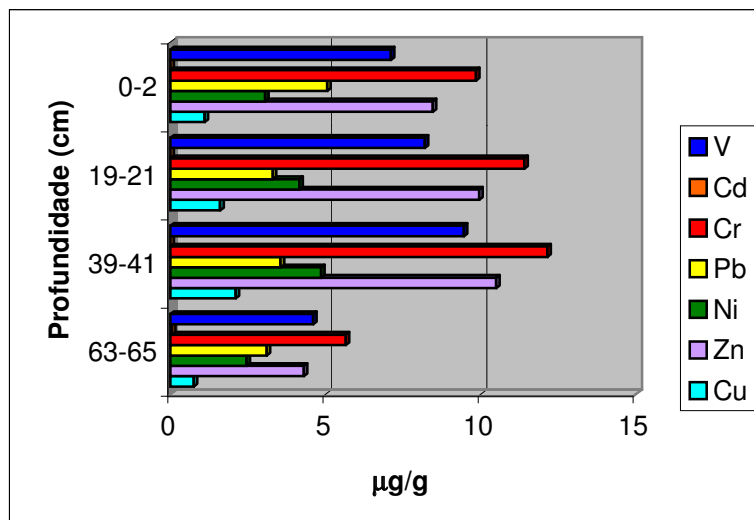


Fig. 6 Distribuição de metais no testemunho de sedimentos de Icapuí – CE.

4.3 ELEMENTOS DE SUPORTE (Mn, Fe e Al)

- Sedimentos Superficiais

Os teores para **Mn** nos sedimentos superficiais variaram de 67,75-120 µg/g.

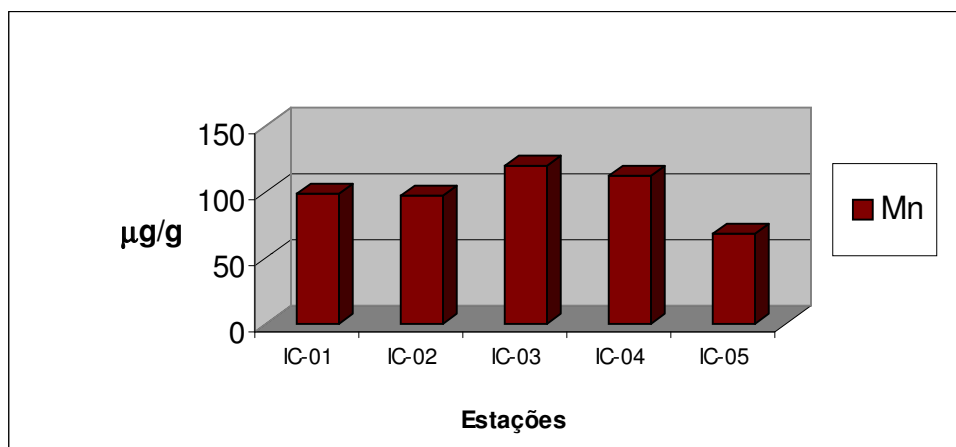


Fig. 7 – Variação dos teores de Mn nos sedimentos superficiais de Icapuí – CE.

Os teores de **Fe** e **Al** nos sedimentos superficiais variaram de 0,35 a valores superiores a 0,85%.

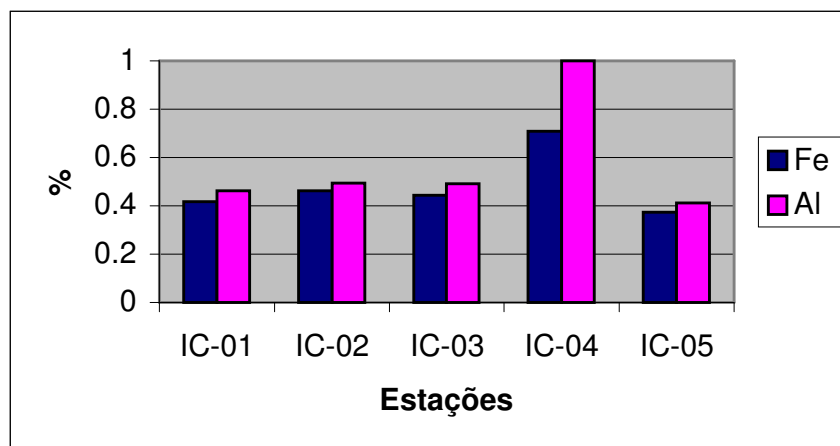


Fig. 8 – Distribuição de Fe e Al nos sedimentos superficiais de Icapuí – CE.

- Testemunho de Sedimentos

Nos sedimentos do testemunho os teores para **Mn** variaram de 82 a 102 $\mu\text{g/g}$.

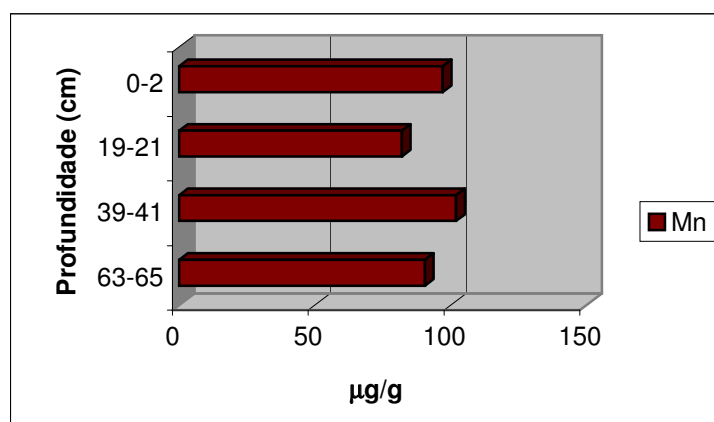


Fig. 9 – Distribuição de Mn no testemunho de sedimentos de Icapuí – CE.

Os teores para Fe e Al nos sedimentos do testemunho variaram de 0,39 a 0,65 %.

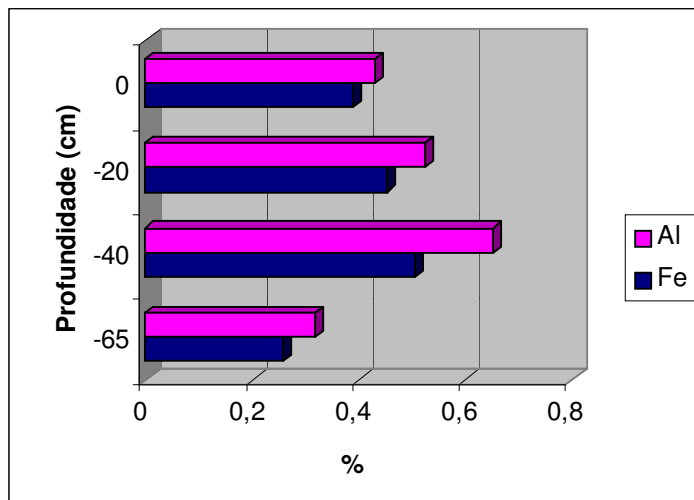


Fig. 10 – Distribuição de Fe e Al no testemunho de sedimentos de Icapuí – CE.

4.4. Correlações

A matriz de correlação de Icapuí (esquematizada na tabela seguinte) mostra correlações significativas positivas da matéria orgânica com os metais: Ni, Cr, V e Fe. Dessa forma identificam-se possíveis reações de complexações organometálicas desses elementos com a M.O contida nesses sedimentos. Segundo SOUZA (1987), as substâncias húmicas são capazes de interagir com íons, óxidos e hidróxidos de metais e minerais na formação de compostos organometálicos de estabilidades e características químicas diferentes. Possivelmente no manguezal de Icapuí, que sob a influência dessas condições ambientais, esses metais tenham uma maior afinidade com a M.O do que os outros elementos: Cu, Zn, Pb, Mn e Al.

Matriz de Correlação - Icapuí										
	Matéria Orgânica	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	V	Mn	Fe	Al
Matéria Orgânica	1.00									
Cu	0.02	1.00								
Zn	0.27	0.94	1.00							
Pb	-0.01	1.00	0.93	1.00						
Ni	0.69	-0.16	0.18	-0.19	1.00					
Cr	0.66	-0.13	0.22	-0.14	0.94	1.00				
V	0.65	-0.28	0.07	-0.30	0.98	0.97	1.00			
Mn	0.25	-0.68	-0.51	-0.69	0.52	0.42	0.57	1.00		
Fe	0.66	-0.19	0.16	-0.21	0.98	0.99	0.99	0.50	1.00	
Al	0.57	-0.21	0.12	-0.23	0.96	0.96	0.98	0.48	0.98	1.00

Tabela 1 – Matriz de correlação de Icapuí

O Cu apresentou correlações significativas positivas com o Zn e o Pb, pode-se supor dessa forma que esses metais encontram-se associados nesse ambiente e que, possivelmente, tenham as mesmas fontes de origem. Vale ressaltar que na estação próximo a um pequeno porto local com ocorrência de vários resíduos sólidos (latas enferrujadas, cascos de embarcações, plásticos, etc.) esses três elementos mostraram os valores mais elevados. O Cu mostrou uma correlação significativa negativa com o Mn que, provavelmente, a atuação de óxidos e hidróxidos de Mn não estejam exercendo influência no processo de adsorção do Cu. O Pb, estando associado ao Cu, mostrou também correlação significativa negativa com o Mn.

O Ni apresentou correlações significativas positivas com: Cr, V, Fe e Al. Identifica-se assim fontes de origem similares entre o Ni, Cr e o V nesses manguezais e a influência direta dos óxidos e hidróxidos de Fe, e o Al como indicador de argilominerais nas reações de adsorção e coprecipitação desses metais.

O Fe mostrou correlação significativa positiva com o Al, podendo-se deduzir que, provavelmente, os óxidos e hidróxidos de Fe estejam sendo depositados na fração mais fina dos sedimentos desses manguezais, já que o Al atua como um indicador de argilominerais, MESTRINHO (1998).

5. CONCLUSÕES

Os teores de matéria orgânica nos sedimentos de manguezais em questão mostraram baixas concentrações nesse parâmetro que talvez se deva à baixa maturidade da vegetação desses manguezais (fonte insuficiente) e devido à ação direta das marés que ocorre na planície costeira dessa região dificultando a retenção e assimilação da M.O nos sedimentos.

Foram identificadas correlações significativas do M.O com os metais: Ni, Cr, V e Fe que significa que esses metais tenham uma maior afinidade com a M.O do que os outros elementos: Cu, Zn, Pb, Mn e Al nesses manguezais. O Cu apresentou correlações significativas positivas com o Zn e o Pb, dessa forma, pode-se supor que esses metais encontram-se associados nesse ambiente e que, possivelmente, tenham as mesmas fontes de origem. Foi identificado um certo grau de contaminação em Cu, Zn e Pb numa estação próximo a um pequeno porto local com ocorrência de vários resíduos sólidos. O Ni apresentou correlações significativas positivas com: Cr, V, Fe e Al, identificando-se assim fontes de origem similares entre o Ni, Cr e o V nesses manguezais e a influência direta dos óxidos e hidróxidos de Fe, e o Al como indicador de argilominerais nas reações de adsorção e coprecipitação desses metais. O Fe mostrou correlação significativa positiva com o Al, podendo-se deduzir que, provavelmente, os óxidos e hidróxidos de Fe estejam sendo depositados na fração mais fina dos sedimentos desses manguezais.

6. AGRADECIMENTOS

À ANP e a FINEP pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada da UFC na pessoa do Prof. George Satander Sá Freire

Ao Laboratório de Geoquímica Ambiental da UFC na pessoa da Profª. Diolande Ferreira Gomes.

Ao Laboratório de Estudos em Química Analítica da UFC na pessoa do Prof. Sandro Thomaz Gouveia pelo apoio na análise dos metais.

7. REFERÊNCIAS

- SOARES, M.L.G. 1997. Estudo da biomassa aérea de manguezais do sudeste do Brasil - análise de modelos. Tese de Doutorado - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1997.
- MUSEU DO UNA. Disponível em: <http://www.museudouna.com.br/mangue.htm> Acesso em 01/12/2006.
- SEMACE, Política Estadual para Preservação de Manguezais e Estuários do Ceará (Proposta). Governo do Estado do Ceará, Secretaria de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente (SOU), Superintendência Estadual do Meio Ambiente – SEMACE. Fortaleza – CE, 1990.
- BAIRD, C. Química Ambiental. 622p./ Colin Baird; trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2ª. Ed. – Porto Alegre: Bookman, 2002.
- LACERDA, L.D. (1998). Trace Metals Biogeochemistry and Diffuse Pollution in Mangrove Ecosystems. Okinawa: ISMR. Mangrove Ecosystems Occasional Papers, 2. 65p.
- LUOMA, N.S., 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms. A review. Sci. Tot. Environ. 28, 1–22.
- PERIN, G., Fabris, R., Manente, S., Wagner Rebello, A., Hamacher, C., Scotto, S., 1997. A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. Water Research 31 (12), 3017–3028.
- MESTRINHO, S. S. P. (1998) – Estudo do comportamento geoquímico dos metais pesados nos sedimentos da região estuarina do Rio Paraguaçu – Bahia. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 158 p.