

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DO SOLO

WILDSON DE MORAIS SILVA

**METAIS PESADOS EM SOLOS DE MANGUEZAIS EM  
ESTUÁRIOS DA BACIA PARAÍBA, NORDESTE DO  
BRASIL.**

RECIFE  
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DO SOLO

WILDSON DE MORAIS SILVA

**METAIS PESADOS EM SOLOS DE MANGUEZAIS EM  
ESTUÁRIOS DA BACIA PARAÍBA, NORDESTE DO  
BRASIL.**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em agronomia: Ciências do solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em ciências do solo.

Orientador: Prof.º VALDOMIRO SEVERINO  
DE SOUZA JÚNIOR

RECIFE  
2015

Ficha catalográfica

S586m Silva, Wildson de Morais.

Metais pesados em solos de manguezais em estuários da  
bacia Paraíba, Nordeste do Brasil / Wildson de Morais Silva  
. – Recife, 2015.

64 f. : il.

Orientador: Valdomiro Severino de Souza Júnior.

Dissertação (mestrado em Ciências do Solo) –  
Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento  
de Agronomia, Recife, 2015.

Referências e apêndice(s).

1. Atividade antrópica. 2. Contaminação. 3. Elemento  
traço. I. Souza Júnior, Valdomiro Severino de. II. Título

CDD 632

WILDSON DE MORAIS SILVA

**METAIS PESADOS EM SOLOS DE MANGUEZAIS EM  
ESTUÁRIOS DA BACIA PARAÍBA, NORDESTE DO  
BRASIL.**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em agronomia: Ciências do solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em ciência do solo.

Orientador: Prof.º VALDOMIRO SEVERINO DE SOUZA JÚNIOR

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Valdomiro Severino de Souza Júnior  
(Orientador)

---

Mateus Rosas Ribeiro Filho  
(Membro)

---

Jane Kelly Silva Araújo  
(Membro)

## **DEDICATÓRIA**

“Ao meu avô e toda minha família de GUERREIROS (AS), por todo apoio”.

“A minha esposa, DAMARES e a nossa família”.

“Ao todo poderoso DEUS”

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, ao DEUS do impossível, por nunca ter desistido de mim (amém).

A minha esposa DAMARES e toda nossa família pelo incentivo em todo momento. Agradeço a esta grande mulher de DEUS pela sua determinação, carinho, respeito, orações e coragem de enfrentar comigo as longas noites escuras.

A Universidade Federal Rural de Pernambuco e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, por proporcionarem a oportunidade de realizar este trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela concessão da bolsa para conclusão do curso de mestrado.

Ao Prof<sup>o</sup>. Valdomiro Souza Junior e a Prof<sup>a</sup> Caroline Miranda Biondi, por suas orientações, amizade, paciência e grande incentivo.

A todos os professores do programa de pós-graduação e graduação. Em especial, ao prof. Clístenes, pela oportunidade que me concedeu de realizar meu primeiro estágio na área de ciências do solo.

A todos os colegas do grupo de pesquisa química ambiental de solos: Igor e esposa, Bruno e Paula, Josângela, William, Raiana, Felipe, Adelazil, Albérico, Magda, Luiz, Frankilone, Rebeca, Talmo, Yuri, João Paulo, Simone, Marília. Em especial, quero agradecer as minhas estagiárias Jheniffe, Tereza e Isadora, por não ter desistido deste projeto. Agradeço aos companheiros de pós: Juliet, Suzana, Mayame, Jucélia, Heitor, Edvam e Igor. Obrigado pela ajuda e incentivo, sem os quais seria bem mais difícil realizar este trabalho “pioneiro” no programa.

Aos funcionários Maria do Socorro, Josué, ZECA, aos vigilantes e os guerreiros (as) da empresa sol.

A tia “NENZINHA”, dona Izabel e Angélica, pela simplicidade e carinho prestado nesses longos períodos de graduação e mestrado.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

**Muito obrigado!**

*“Enquanto pensa em parar, Ele não desiste dos teus sonhos. Enquanto pensa em parar, Ele está agindo por você. Enquanto pensa em parar, Ele já mudou todo esse quadro. Enquanto pensa em parar, DEUS está lutando por você.”*

*“DEUS vai contigo. Ele é o teu amigo. Ombro a ombro está com você. Não temas! A solução vai chegar.”*

*“Minha força do Senhor. Meu poder está no nome de Jesus.”*

*“Se o sol não brilhar e lua não for embora, eu confiarei em ti JESUS.”*

**Wildson Morais**  
**(Direitos autorais reservados)**

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	VI
LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XII
RESUMO .....	14
ABSTRACT.....	15
1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 HIPÓTESES.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
2.1 Manguezais da costa do estado de Pernambuco e Paraíba .....	18
2.2 Contexto geológico dos manguezais.....	18
2.3 Metais pesados e seus efeitos tóxicos nos seres humanos.....	20
2.4 Atributos físico-químicos reguladores de metais pesados .....	21
2.5 Índices geoquímicos e diretrizes nacionais e internacionais .....	23
2.6 Base analítica e estatística dos dados.....	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
3.1 localização das áreas de estudo.....	27
3.2 Coleta e acondicionamento das amostras de solo.....	29
3.3 Procedimentos analíticos .....	29
3.3.1 Carbono orgânico total e carbonato.....	29
3.3.2 Granulometria (modificado de Bouyoucos, 1927).....	29
3.3.3 Abertura das amostras e controle de qualidade das análises de metais pesados .....	30
3.3.4 Determinação dos metais por espectroscopia óptica.....	31
3.3.5 Índices geoquímicos e diretrizes internacionais de qualidade dos sedimentos .....	31
3.3.6 Análises estatísticas.....	32
4. RESULTADO E DISCUSSÕES .....	33
4.1 Características físico-químicas do solo .....	33
4.2 Geoquímica de metais pesados .....	38
4.3 Teores de metais pesados em camadas superficiais e subsuperficiais .....	40
4.3.1 Cobre.....	42
4.3.2 Chumbo.....	43



4.3.3 Ferro.....	44
4.3.4 Níquel .....	45
4.3.5 Cobalto .....	46
4.3.6 Mercúrio.....	47
4.4 Índices geoquímicos .....	49
4.5 Análise multivariada de metais pesados .....	50
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	52
6. REFERÊNCIAS.....	53
7. ANEXOS.....	64

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	<b>Pag</b>
<b>Figura 1</b>	Sub-divisão da LME brasileira (“Large Marine Ecosystem”) baseada nas características climatológicas, geomorfológicas e geológicas e a bacia sedimentar Pernambuco-Paraíba. E distribuição dos pontos amostrados em Pernambuco e Paraíba. <span style="float: right;"><b>28</b></span>
<b>Figura 2</b>	Distribuição dos teores de Cu em profundidade de 4 estuários – Botafogo (B), Canal Santa Cruz (CSC), Timbó (T) e Barra de Mamanguape e Limite do valor de referência de qualidade (VRQ). <span style="float: right;"><b>42</b></span>
<b>Figura 3</b>	Distribuição dos teores de Pb em profundidade de 4 estuários – Botafogo (B), Canal Santa Cruz (CSC), Timbó (T), Barra de Mamanguape (PB) e Limite do valor de referência de qualidade (VRQ). <span style="float: right;"><b>43</b></span>
<b>Figura 4</b>	Distribuição dos teores de Fe em profundidade de 4 estuários – Botafogo (B), Canal Santa Cruz (CSC), Timbó (T), Barra de Mamanguape (PB) e limite do valor de referência de qualidade (VRQ). <span style="float: right;"><b>44</b></span>
<b>Figura 5</b>	Distribuição dos teores de Ni em profundidade de 4 estuários – Botafogo (B), Canal Santa Cruz (CSC), Timbó (T), Barra de Mamanguape (PB) e Limite do valor de referência de qualidade (VRQ) e o Limites de efeito provável (TEL). <span style="float: right;"><b>45</b></span>
<b>Figura 6</b>	Distribuição dos teores de Co em profundidade de 4 estuários – Botafogo (B), Canal Santa Cruz (CSC), Timbó (T), Barra de Mamanguape (PB) e Limite do valor de referência de qualidade (VRQ). <span style="float: right;"><b>46</b></span>
<b>Figura 7</b>	Distribuição dos teores de Hg em profundidade de 4 estuários – Botafogo (B), Canal Santa Cruz (CSC), Timbó(T) e Barra de Mamanguape (PB) e valor de referência de qualidade (VRQ), Intervalo de Efeito Médio (ERM); Intervalo de Efeito Baixo (ERL); Nível de Efeitos Limiar (TEL) e Nível de Efeito Provável (PEL); Valor de Prevenção (VP). <span style="float: right;"><b>47</b></span>
<b>Figura 8</b>	Dendrograma hierárquico pelo método de agrupamento de Ward’s dos atributos e metais pesados obtidos a partir das camadas superficiais (0-5 cm) de 4 estuários: Botafogo (B), Canal Santa (CSC), Timbo (T) e Mamanguape (PB). <span style="float: right;"><b>51</b></span>

<b>Tabela 1</b>	Médias de valores naturais de metais pesados para crosta terrestre em diferentes tipos de rochas.	<b>19</b>
<b>Tabela 2</b>	Teores de metais pesados ambientalmente disponíveis (HCl e/ou HNO <sub>3</sub> ) em superfície de solos ou sedimentos estuarinos no Brasil e no mundo.	<b>20</b>
<b>Tabela 3</b>	Fator de enriquecimento (EF) e Igeo (classes) em relação à qualidade do sedimento.	<b>23</b>
<b>Tabela 4</b>	Diretrizes internacionais e nacionais de qualidade dos sedimentos ou solo.	<b>25</b>
<b>Tabela 5</b>	Municípios, estados, nome dos rios, área das bacias hidrográficas ou estuarinas, coordenadas, contexto geológico e atividades relacionadas aos pontos coletados.	<b>28</b>
<b>Tabela 6</b>	Limites de detecção e recuperação dos metais pesados no solo de referência (SRM 2711 A - Montana) pelo método EPA 3051 A.	<b>30</b>
<b>Tabela 7</b>	Diretrizes de qualidade dos sedimentos	<b>31</b>
<b>Tabela 8</b>	Atributos físicos e químicos dos estuários B (Rio Botafogo) e CSC (Canal Santa Cruz) de 0 a 80 cm de profundidade.	<b>34</b>
<b>Tabela 9</b>	Atributos físicos e químicos dos estuários T (Rio Timbó) e PB (Barra de Mamanguape) de 0 a 80 cm de profundidade.	<b>35</b>
<b>Tabela 10</b>	Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) entre teores de metais e propriedades dos solos de quatro ambientes estuarinos.	<b>39</b>
<b>Tabela 11</b>	Teores médios de metais pesados ambientalmente disponíveis (HCl e/ou HNO <sub>3</sub> ) em superfície de solos estuarinos na bacia Paraíba. Metais Pb, Cu, Co, Hg, Ni (mg.kg <sup>-1</sup> ) e Fe (g.kg <sup>-1</sup> ).	<b>40</b>
<b>Tabela 12</b>	Índice de geoacumulação (Igeo) e fator de enriquecimento (FE) em 5 profundidades de 4 estuários: B (Botafogo), CSC (Canal Santa Cruz), T (Timbó) e PB (Barra de Mamanguape).	<b>49</b>
<b>Anexo 1</b>	Vegetação predominante e local de amostragem	<b>64</b>
<b>Anexo 2</b>	Coleta das amostras não deformada	<b>64</b>
<b>Anexo 3</b>	Procedimento de amostragem	<b>64</b>
<b>Anexo 4</b>	Segmentação das amostras no laboratório	<b>64</b>
<b>Anexo 5</b>	Leitura de Eh e pH em campo	<b>64</b>
<b>Anexo 6</b>	Evidências da formação barreiras no estuário do Timbó	<b>64</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>CETESB</b>	Saneamento Básico do Estado de São Paulo
<b>CPRH</b>	Agência Estadual de Meio Ambiente
<b>USEPA</b>	United States Environmental Protection Agency
<b>LME</b>	Large Marine Ecosystem
<b>NIST</b>	National Institute of Standards and Technology
<b>RMR</b>	Região Metropolitana da Cidade do Recife
<b>IBAMA</b>	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais renováveis.
<b>APAC</b>	Agência Pernambucana de Águas e Clima
<b>BNDO</b>	Banco Nacional de Dados Oceanográficos
<b>CPTEC/INPE</b>	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
<b>Prof</b>	Profundidade
<b>Hg</b>	Mercúrio
<b>Pb</b>	Chumbo
<b>Cu</b>	Cobre
<b>Co</b>	Cobalto
<b>Fe</b>	Ferro
<b>Ni</b>	Níckel
<b>Al</b>	Alumínio
<b>pH</b>	Potencial de Hidrogênio
<b>Eh</b>	Potencial de oxirredução
<b>CO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Carbonatos
<b>COT</b>	Carbono total
<b>MO</b>	Matéria orgânica
<b>HCl</b>	Ácido Clorídrico
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Ácido Nítrico
<b>FE</b>	Fator de Enriquecimento
<b>Igeo</b>	Índice de Geoacumulação
<b>ERL</b>	Effects range low

<b>ERM</b>	Probable effects level
<b>TEL</b>	Threshold effect level
<b>PEL</b>	Probable effects level
<b>VP</b>	Valor de Prevenção
<b>VI</b>	Valor de Intervenção
<b>VRQs</b>	Valores de Referência de Qualidade
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>B</b>	Estuário do rio Botafogo
<b>CSC</b>	Estuário do Canal Santa Cruz
<b>T</b>	Estuário do rio Timbó
<b>PB</b>	Estuário do rio Mamanguape
<b>H<sup>+</sup></b>	Hidrogênio
<b>NIST</b>	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
<b>SRM 2711</b>	Montana soil
<b>TFSA</b>	Terra Fina Seca ao Ar
<b>ICMbio</b>	Instituto Chico Mendes
<b>r</b>	Coeficiente de correlação
<b>Ld</b>	Limite de detecção
<b>nd</b>	Não detectado

## RESUMO

O manguezal atua como berçário marinho, filtro geoquímico e fonte de renda para a população, porém, a degradação e poluição dos manguezais podem favorecer a liberação de substâncias tóxicas como os metais pesados. Nesse sentido, o presente trabalho objetivou analisar os teores de ferro (Fe), cobre (Cu), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni), cobalto (Co) e suas relações com os atributos físico-químicos, além de avaliar a qualidade dos solos por meio de diretrizes nacionais e internacionais. Foram coletados 3 perfis em cada uma das 4 áreas estudadas (Barra de Mamanguape- PB; Estuário do rio Botafogo- B; Canal Santa Cruz- CSC; Estuário do rio Timbó- T). As coletas foram realizadas com amostradores para solos inundados e as amostras foram submetidas a análises de potencial de hidrogênio (pH), potencial de oxirredução (Eh), carbono orgânico total (COT), carbonatos ( $\text{CO}_3^-$ ), granulometria e digestão ácida pelo método 3051A. O pH próximo da neutralidade (6,5 e 8,5) e o Eh em níveis subóxicos (Eh 100-350 mV) e anóxicos (Eh <100 mV) revelam um ambiente geoquímico redutor. O predomínio de partículas finas (silte e argila) e matéria orgânica estão presentes nos solos em todo estuário B e no perfil PB1 e PB2, exceto nos solos dos estuários CSC, T e no perfil PB3 onde houve predominância da fração areia por situarem próximos à desembocadura. Altas correlações positivas ( $r > 0,70$ ) foram encontradas entre partículas finas, COT e os metais estudados. Os teores de Hg ambientalmente disponíveis no estuário B foram superiores ao ERM (Probable effects level), ERL (Effects range low), TEL (Threshold effect level), PEL (Probable effects level), VP (Valor de prevenção) e o VRQ (Valor de referência de qualidade); o Ni superou o TEL em algumas profundidades nos perfis do estuário B, enquanto nos solos dos demais estuários apresentaram valores superiores ao VRQ. Desta forma, é possível identificar contaminação por Hg e Pb em perfis do estuário B e CSC; por Cu em B, CSC e PB; por Ni em B, CSC e PB; e por Fe no estuário B e PB; enquanto para o Co não houve contaminação em nenhum dos estuários estudados. O FE (Fator de Enriquecimento) e o Igeo (Índice de Geo-acumulação) revelam que o estuário B teve um enriquecimento severamente grave ( $\text{FE} > 25$ ) e encontra-se altamente a extremamente poluído (Igeo classe 5) para o Hg, respectivamente; e baixo enriquecimento ( $\text{FE} < 3$ ) para os demais metais. Os Teores de Hg (Acima do PEL) e Ni (Acima do TEL) podem está causando toxicidade a organismos bentônicos. A partir da análise de agrupamento observou que distintamente dos demais, o estuário do rio Botafogo encontra-se impactado por metais, devido a forte pressão das atividades antrópicas na região do litoral norte pernambucano. Em virtude disso, o solo do manguezal no rio Botafogo se destaca como um dos ecossistemas marinhos mais impactados por Hg.

**Palavras-chave:** Atividade antrópica, contaminação, elemento traço.

## ABSTRACT

The mangrove acts as marine nursery, geochemical filter and source of income for the population, however, the degradation and pollution of mangroves may favor the release of toxic substances such as heavy metals. In this sense, this study aimed to analyze the levels of iron (Fe), copper (Cu), lead (Pb), mercury (Hg), nickel (Ni), cobalt (Co) and its relationships with the physical and chemical attributes, and to evaluate soil quality through national and international guidelines. They collected three profiles in each of the four areas studied (Bar Mamanguape- PB; estuary of the river Botafogo- B; Canal Santa Cruz-CSC, the Timbó- T River estuary). Samples were collected with samplers for flooded soils and the samples were subjected to hydrogen potential analysis (pH), redox potential (Eh), total organic carbon (TOC), carbonates (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>), grain size and by acid digestion method 3051A. The near neutral pH (6.5 to 8.5) and Eh levels in suboxic (Eh 100-350 mV) and anoxic (Eh <100 mV) discloses a geochemical reducing environment. The predominance of fine particles (silt and clay) and organic matter are present in soils around the estuary B and PB1 and PB2 profile, except in the soil CSC estuaries, T and PB3 profile where there was a predominance of sand fraction by situate near mouth. High positive correlations ( $r > 0.70$ ) were found between fine particles, TOC and metals studied. Environmentally available mercury levels in the estuary B were higher than the ERM (Probable effects level), ERL (Effects range low) TEL (Threshold effect level), PEL (Probable effects level), VP (Value prevention) and the VRQ (quality reference value); Ni exceeded the TEL in some depth in the estuary B profiles, while the soils of other estuaries have levels above the VRQ. Thus, it is possible to identify contamination of Hg and Pb in the B and CSC estuary profiles; Cu B, CSC and PB; Ni B, and CSC PB; and Fe in the estuary B and PB; while for the Co there was no contamination in any of the studied estuaries. The FE (Factor enrichment) and Igeo (Geo-accumulation index) reveal that the B estuary had a severely serious enrichment ( $EF > 25$ ) and is highly to extremely polluted (Igeo class 5) for Hg, respectively ; and low-enriched ( $EF < 3$ ) to the other metals. The Levels of Hg (Above PEL) and Ni (Above TEL) can be causing toxicity to benthic organisms. From the cluster analysis it was observed that distinctly from the others, Botafogo River estuary is impacted by metals due to strong pressure of human activities on the north coast of Pernambuco region. As a result, mangrove soil into the river Botafogo stands out as one of the marine ecosystem most impacted by Hg.

Keywords: anthropogenic activity, contamination, trace element

## 1. INTRODUÇÃO

As zonas litorâneas compreendem uma faixa terrestre de 20 km de extensão a partir da linha da costa, onde abrigam os manguezais (MARINS et al., 2004). Ecossistemas costeiros de transição entre os ambientes marinhos e terrestres, característico de regiões tropicais e subtropicais, principalmente pelo tipo de vegetação chamada de mangue, adaptadas a ambientes salinos e alagadiços (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995, 1999; BAYEN, 2012). Autores destacam uma área mundial de mangue estimada em 137.760 km<sup>2</sup> em 118 países (GIRI et al., 2011) predominante entre os trópicos de câncer e capricórnio. No Brasil, cobrem aproximadamente 13.800 km<sup>2</sup>, desde o estado do Amapá até Santa Catarina, representando a segunda maior área de manguezal do mundo (KJERFVE; LACERDA, 1993; LACERDA, 2002).

O manguezal é considerado como o berçário da vida marinha, proporciona alimentos e proteção para diversas espécies de pássaros, peixes, moluscos e crustáceos, nas etapas de reprodução e/ou crescimento (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995; PINHEIRO et al., 2010). O mangue protege a linha da costa contra a erosão e os solos funcionam como uma importante barreira biogeoquímica à exportação de contaminantes (SILVA et al., 1990; FU et al., 2014), funcionando como um sumidouro de metais pesados (TAM; WONG, 2000) ou como fonte de contaminantes, dependendo dos ciclos de umedecimento e secagem ocasionados pelas variações ambientais (NATH et al., 2013).

O alagamento provocado pela dinâmica da maré nos manguezais causa alterações em diversos atributos do solo. Tais alterações estão relacionadas à queda do Eh (potencial redox) para valores negativos, aumento do pH com valores próximos a neutralidade e diminuição da taxa de difusão do oxigênio, impossibilitando a oxidação da matéria orgânica, limitando sua decomposição à ação de micro-organismos anaeróbios em um processo de menor eficiência (PONNAMPERUMA, 1972; SCHULZ, 2000). Essas reações refletirão diretamente na geoquímica de metais pesados neste ambiente (TESSIER et al., 1979; FERREIRA, 2007b).

O termo *metal pesado* define um grupo de metais ( $d > 6 \text{ g.cm}^{-3}$ ) e semimetais associados à poluição e toxidez, que se destacam por ser persistente nos organismos, não-degradáveis e cancerígenos (ALLOWAY, 1990; CHEN et al., 1991; LIU et al., 2014; WEBER, 2004). Enquanto uns não exercem qualquer função conhecida no ciclo biológico dos organismos (Hg e Pb), outros são elementos essenciais e benéficos à vida (Cu, Co, Fe e Ni) (TAVARES; CARVALHO, 1992). Por acumulação progressiva do metal pesado no solo pode atingir níveis de contaminação ou poluição (ALLOWAY, 1990), onde os riscos podem ser maiores se caso os poluentes sejam transferidos para o ambiente aquático (MELO; ALLEONI, 2009).



A presença dos metais pesados no ambiente, provocada pelas atividades urbana, industrial e agrícola pode afetar a qualidade da água e do solo (ABDEL-BAKI et al., 2011; FERNANDES et al., 2007). Os metais pesados tendem a ficar retido no solo dos manguezais em consequência dos elevados teores de óxido e hidróxido de Fe-Al, matéria orgânica, argila, sulfetos (FERREIRA, 2007a; HUERTA-DIAZ; MORSE, 1990; MARCHAND, 2011; TAM; WONG, 2000) e carbonatos (BURUAEM et al., 2012; SILVA et al., 1990). Outros estudos confirmam a influência dos parâmetros químicos e físicos do solo na especiação dos metais pesados (BAYEN, 2012; CHOUERI et al., 2009; SONG, 2014).

Atualmente, a regulamentação da União Europeia incluiu o Pb e Hg como metais perigosos para o consumo humano (BODIN et al., 2013). E mesmo sendo essenciais, os micronutrientes (Cu, Co, Fe, Ni) em altas concentrações no solo podem atingir níveis tóxicos aos organismos vivos (MELO; ALLEONI, 2009). Pesquisas em diversos lugares do mundo revelam ambientes estuarinos contaminados por metais pesados (Tabela 2), ocasionada por despejo de efluente doméstico, descarga de resíduos industriais, agrícolas e pesqueiros (aquicultura) e outras atividades (TAM; WONG, 2000; BODIN et al., 2013; COELHO et al., 2013).

A partir da preocupação devido à contaminação e poluição por metais pesados em solos de manguezais brasileiros (MARINS et al., 2004; SILVA et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2014). O presente trabalho objetivou avaliar atributos físico-químicos e os teores ambientalmente disponíveis de Hg, Pb, Ni, Cu, Fe e Co espacialmente e em profundidade; além de quantificar o potencial de poluição por meio do EF, Igeo e parâmetros nacionais e internacionais, tais como: ERL, ERM, TEL, PEL e VP e VRQs. Reconhecendo que o conhecimento da qualidade do solo e as vias de entrada de metais (natural ou antrópica), contribuem para tomada de decisão por órgãos públicos, visando o bom gerenciamento e proteção destas áreas (CHAKRABORTY et al., 2012), além de servir como subsídios para novos estudos geoquímicos regionais (REITERMAJER et al., 2011) e mundiais.

## **1.1 HIPÓTESES**

- 1.1.1. Os solos dos manguezais do litoral norte de Pernambuco estão contaminados por metais pesados, estando fortemente associados com os atributos físico-químicos.
- 1.1.2. Os metais pesados estão em níveis potencialmente tóxicos à comunidade bentônica.
- 1.1.3. As atividades antrópicas são responsáveis pelo lançamento de metais pesados.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Manguezais da costa do estado de Pernambuco e Paraíba**

O manguezal é um ecossistema litorâneo marginal altamente dinâmico e muito produtivo (VANNUCCI, 2001). Em virtude de sua fragilidade, relevância econômica, social e ecológica, o manguezal, em alguns lugares do mundo é considerado como área de proteção ambiental (FERNÁNDEZ-CADENA et al., 2014). No mundo, 50% dos mangues foram destruídos para investimentos turísticos, urbanos, agropecuários e/ou industriais (LEWIS et al., 2011), e 80% dos peixes capturados são dependentes dos manguezais (SANDILYAN; KATHIRESAN, 2014).

No Brasil, o litoral norte da Região Metropolitana do Recife (RMR) tem sua importância por ser local com mais de 50% dos manguezais remanescentes e por ser polo urbano em constante crescimento. A bacia que envolve os rios Timbó, Botafogo e o Canal de Santa Cruz, se destaca pelo contingente populacional, pela maior produção pesqueira do estado e pelo abastecimento de água potável para região metropolitana do Recife-PE (CPRH, 2003). Além disso, a principal atividade exercida por mais de 50% da população ribeirinha envolve o ambiente estuarino, sendo 96,9% em Botafogo (LIRA et al., 2010).

Devido aos avanços industriais e urbanos recentes, poucos manguezais ao norte de Pernambuco possuem baixa influência antrópica. Diferentemente de manguezais no norte da Paraíba, onde possui um cenário especial que contrasta com as crescentes intervenções humanas no litoral brasileiro, a qual vem afetando a fauna, flora e o solo dos manguezais nordestinos (CPRH, 2003; ICMbio, 2014; MARINS et al., 2004). Na Paraíba, a APA (Área de Proteção Ambiental) do rio Mamanguape é considerada a maior reserva da biosfera mata atlântica em área florestal do planeta, atendendo os requisitos estabelecidos pelo Programa Man and Biosphere (MAB) (ICMbio, 2014). Sendo importante destacar que o litoral norte de Pernambuco até o norte da Paraíba, os manguezais estão sob contextos climáticos, geomorfológicos, geológicos e oceanográficos similares (Figura 1) (MARINS et al., 2004; ANDRADES-FILHO, 2014).

### **2.2 Contexto geológico dos manguezais**

O conhecimento do contexto litológico é de fundamental importância para os estudos sobre a origem de metais pesados na natureza. Pois, solo formado predominante por rochas básicas (ricos em minerais máficos) apresentam naturalmente altos teores de metais pesados, enquanto solos formados por materiais félsicos apresentam teores relativamente baixos (Tabela 1) (OLIVEIRA et al., 2000; BIOND et al., 2011).

Tabela 1. Médias de valores naturais de metais pesados para crosta terrestre em diferentes tipos de rochas.

Metais	<sup>A</sup> Rochas Ígneas			<sup>A/B</sup> Rochas Sedimentares			<sup>B</sup> Níveis Mundiais (folhelos)
	Ultra Máficas	Máficas	Graníticas	Carbonatos	Arenito	Pelíticas	
	-----mg.kg <sup>-1</sup> -----						
Co	110	35	1	0,1 / 0,1	0,3 / 0,3	19	19
Cu	42	90	13	5,5 / 4,0	30 / -	39	45
Hg	0,004	0,01	0,08	0,16 / 0,04	0,29 / 0,03	0,18	0,4
Fe	-	-	-	- / 3800	- / 9800	-	47200
Ni	2000	150	0,5	7,0 / 20	9 / 2	68	68
Pb	14	3	24	5,7 / 9,0	10 / 7	23	20

<sup>(A)</sup> Alloway (1990); <sup>(B)</sup> Turekian; Wedepohl (1961); - não detectado

A costa brasileira em sua maioria é constituída por depósitos orgânicos, sedimentos aluviais (continentais e marinhos) e materiais recentes do quaternário (Holoceno) (SOUZA JUNIOR, 2007; MARINS et al., 2004). Na costa nordeste semiárida, os estuários inseridos na bacia Paraíba (Figura 1) possuem formação geológica predominantemente sedimentar, cuja mineralogia é constituída essencialmente de caulinita, quartzo e goethita (CPRH, 2003; ANDRADES-FILHO, 2014).

Na bacia sedimentar Paraíba, os solos dos manguezais são originados predominantemente por sedimentos areno-argilosos do grupo barreiras (Anexo 6) (CPRH, 2003; NUNES et al., 2011). Esse grupo é um depósito que recobre a formação Gramame (Fossilífera), Maria Farinha (Calcária) e a Beberibe (Arenitos continentais) (CPRH, 2003; NUNES et al., 2011; ANDRADES-FILHO, 2014). É comum neste contexto geológico a ocorrência de solos classificados como Latossolos, Argissolos, Espodossolos, Gleissolos (EMBRAPA, 2015) e solos indiscriminados de mangue.

Os solos dos manguezais têm sido genericamente classificados como solos *indiscriminados de mangue*. No entanto, há evidências de ocorrência de processos pedogenéticos, como: (1) Adição de matéria orgânica, formando horizonte hístico; (2) Transferência das partículas minerais devido à bioturbação causada pela atividade dos caranguejos; (3) Transformação das formas de ferro e enxofre, elementos responsáveis pelo caráter tiomórfico; (4) Perdas de partículas por erosão causada pela ação das ondas (FERREIRA et al., 2007). Desta forma, estudos recentes incluem os solos deste ambiente nas ordens dos Organossolos ou Gleissolos (PRADA-GAMERO et al., 2004; FERREIRA et al., 2007b). Tendo em vista que, as combinações desses processos favorecem a formação de horizontes e camadas distintas, impossibilitando a ocorrência da diagênese. Tais processos são também responsáveis pela geoquímica dos metais pesados (FERREIRA et al., 2007b).

### 2.3 Metais pesados e seus efeitos tóxicos nos seres humanos

Os metais pesados são constantemente abordados como contaminante em solos ou sedimentos de diversos ambientes estuarinos no mundo (LEWIS, 2011; BAYEN, 2012; FERNÁNDEZ-CADENA et al., 2014), considerado como um dreno ou sumidouro de metais pesados (TAM; WANG, 2000; VANNUCCI, 2001) (Tabela 2). Porém, o potencial imobilizador não funciona em ambiente não preservado, levando-o a ser uma fonte de poluente. Em geral, os sedimentos apresentam concentrações relativamente altas em relação os corpos aquáticos, tornando-se prejudicial aos seres vivos bentônicos, por consequência da bioacumulação de metais pesados (SANDILYAN; KATHIRESAN, 2014) e sua entrada na cadeia trófica (COELHO et al., 2013).

Tabela 2. Teores de metais pesados ambientalmente disponíveis (HCl e/ou HNO<sub>3</sub>) em superfície de solos ou sedimentos estuarinos no Brasil e no mundo. Metais Pb, Cu, Co, Hg, Ni (mg.kg<sup>-1</sup>) e Fe (g.kg<sup>-1</sup>).

Estuário	Prof.	Pb	Cu	Co	Ni	Hg	Fe
<sup>(A)</sup> Nordeste e sudoeste de Hong Kong	5 cm	33,0 - 221,6	2,7 - 156,9	nd	4,56 - 69,9	nd	16,6 - 77,6
<sup>(B)</sup> Sudeste de Queensland, Austrália	5 cm	< ld - 21,0	< ld - 12	< ld - 3	< ld - 9,0	nd	0,806 - 59,2
<sup>(C)</sup> Punta Mala, Panama	5 cm	78,2	56,3	nd	27,3	nd	9,83
<sup>(D)</sup> Baía de Guanabara, Brasil	5 cm	13 - 30	< ld - 45	nd	11 - 42	nd	nd
<sup>(E)</sup> Sepetiba, Brasil	5 cm	nd - 54	1,64 - 16,4	nd	4,47 - 21,31	0,006 - 0,092	nd
<sup>(F)</sup> Rio Subaé, Brasil	5 cm	10,9 - 325	10,4 - 33,7	nd	5,83 - 23,7	nd	nd
<sup>(G)</sup> Rio Jaguaripe, Brasil	5 cm	11,0 - 27,8	2,52 - 20,4	nd	1,48 - 11,4	nd	nd
<sup>(H)</sup> Rio Ceará, Brasil	3 cm	2,7 - 30,59	0,63 - 35,3	nd	nd	nd	0,90 - 24,89
<sup>(I)</sup> Rio Sergipe, Brasil	5 cm	2,36 - 19,5	45,7 - 26,3	nd	4,46 - 30,6	nd	nd

<sup>(A)</sup> Tam; Wong (2000); <sup>(B)</sup> Brenda; Cox (2002); <sup>(C)</sup> Defew et al. (2005); <sup>(D)</sup> Fonseca et al. (2014); <sup>(E)</sup> Fonseca et al. (2013); <sup>(F)</sup> Hatje; Barros (2012); <sup>(G)</sup> Hatje; Barros (2012); <sup>(H)</sup> Nilin et al. (2013); <sup>(I)</sup> Silva et al. (2012). Prof - profundidade. < ld - Abaixo do limite de detecção. nd- não detectado

Naturalmente, os teores de metais pesados são influenciados por mudanças litológicas, hidrológicas, geológicas (JAIN et al., 2007; ZAHRA et al., 2014), pela cobertura vegetal, posição na paisagem, pela bioturbação promovida pela comunidade bentônica (OTERO et al., 2006; FERREIRA et al., 2007), pela formação de sulfetos em condições anaeróbias (FERREIRA et al., 2007) e compostos solúveis ou insolúveis, dependendo do pH (BRADI, 2004). Porém, o crescimento industrial e urbano desordenado e sem planejamento ambiental, tem provocado inúmeros desastres ambientais por meio do lançamento de efluentes com níveis elevados de metais tóxicos (Tabela 2) que podem ser liberados ou retidos por processos geoquímicos nos solos dos manguezais (FERREIRA et al., 2010). E quando os metais pesados (Pb, Ni, Cu, Co, Fe e Hg) entra na cadeia trófica o seu destino final é o ser humano (COELHO et al., 2013; SANDILYAN; KATHIRESAN, 2014).

O Pb afeta o sistema nervoso, o coração, causa insuficiência renal e é perigoso na gravidez, podendo acumular no leite materno. Pode causar aberrações cromossômicas, atravessar a barreira placentária e provocar abortos espontâneos. O Ni causa vômitos e, além disso, é cancerígeno (leva especialmente ao câncer de pulmão). O Cu provoca tonturas, cirrose hepática e diminuição da inteligência. O Co pode gerar asma, vômitos, náuseas, visão prejudicada, problemas cardíacos e de tireóide. O Hg afeta o desenvolvimento neural em crianças causando falta de memória, atenção e paralisia cerebral. Ocasionalmente causa agitação, distúrbios psíquicos, gengivite, dor de cabeça, tontura, insônia e taquicardia (SANDILYAN; KATHIRESAN, 2014). A sobrecarga de Fe no ser humano pode causar lesão orgânica e morte, por ocasião da lesão celular, fibrose e insuficiência funcional (CANÇADO, 2007).

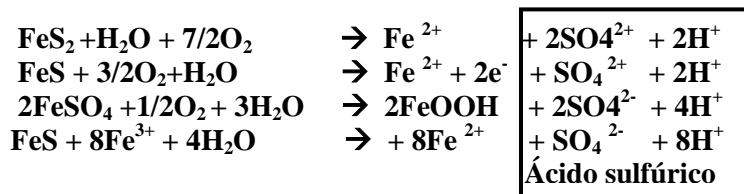
#### **2.4 Atributos físico-químicos reguladores de metais pesados**

Nos solos alagados as transformações ocorridas são coordenadas por microrganismos anaeróbicos. Essas transformações são de grande importância ecológica, pois, influenciam na distribuição de espécies de mangue, na mobilidade e produção de substância tóxica como os metais pesados (MELO; ALLEONI, 2009). Os parâmetros físico-químicos como: Eh, MO, pH, granulometria e carbonatos tem sido bastante abordados para discussão sobre o comportamento geoquímico dos metais pesados em ambientes alagados (BORDON et al., 2011; BURUAEM et al., 2012; ZAHRA et al., 2014)

O potencial redox (Eh) é uma medida de intensidade da redução, importante para o entendimento das formas metálicas (PONNAMPERUMA, 1972; FERREIRA et al., 2007b). Quanto mais baixo for o Eh, maior será a concentração de substância reduzida e conseqüentemente maior sua solubilidade e mobilidade. Mesmo sendo considerado como ambiente alagado, os solos dos manguezais podem apresentar em seu perfil, horizontes ora oxidado e ora reduzido conforme variações da maré, clima, organismos e vegetação. Em horizontes reduzidos (Eh < -150 mV) os metais estão em geral presente como sulfetos, enquanto horizontes oxidados (Eh > +100 mV) a maioria dos metais estão como espécies trocáveis ou ligados a óxidos, sendo maior a sua disponibilidade (CLARK et al., 1998; FERREIRA et al., 2007b).

Em ambiente anóxico (Eh negativo), o mecanismo de co-precipitação da fração sulfídrica tem sido comentado como responsável pelo enriquecimento de metais pesados (HUERTA-DÍAZ; MORSE, 1990). Entretanto, as atividades antrópicas podem causar impactos consideráveis a estes ambientes quando drenados, devido à formação de sulfatos (ácido sulfúrico) por ocasião da oxidação do meio, capaz de causar toxidez em plantas e liberação de metais pesados (SOUZA JÚNIOR et al., 2001; FERREIRA et al., 2007b). Tal processo provoca um abaixamento brusco do

pH e, em condições ácidas os metais pesados estão em formas mais solúveis e conseqüentemente mais disponíveis à cadeia trófica (HUERTA-DÍAZ; MORSE, 1990; FERREIRA, 2007b). Conforme é observado nas reações abaixo:



O pH indica a intensidade da acidez e junto com o Eh são controladores dos processos de adsorção, dissolução, hidratação, oxidação, hidrólise e carbonatação dos metais pesados (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001), atuando em sentidos opostos (MELO; ALLEONI, 2009). Nos solos, os metais são retidos por dois tipos de cargas elétricas: a permanente, que não depende do pH (geralmente negativa), inerente aos minerais devido às substituições isomórficas; e as cargas variáveis, dependente do pH e das forças iônicas do meio (positiva ou negativa) (MELO; ALLEONI, 2009). Minerais secundários e agrupamentos funcionais de compostos orgânicos também exercem influência na protonação e desprotonação de íons  $\text{H}^+$  (MELO; ALLEONI, 2009; AZEVEDO et al., 2014). À medida que há desprotonação pela elevação do pH e geração de cargas negativas, há também maior retenção e precipitação de metais pesados (BRADL, 2004). Cargas variáveis são originárias da adsorção de íons em colóides orgânicos e inorgânicos (MELO; ALLEONI, 2009).

O material orgânico do solo seja vivo ou morto (humificado) é um compartimento fundamental para o adequado funcionamento do ecossistema, devido a suas características químicas e físicas. O material orgânico vivo constituído por bactérias, fungos, actinomicetos, protozoários, nematóides, algas e etc., são essenciais na decomposição dos resíduos, na estabilidade dos agregados e formação do material humificado. Enquanto a parte humificada (morta) é estável e seus grupos funcionais garantem a alta reatividade do material a substâncias benéficas ou tóxicas (MELO; ALLEONI, 2009). Os processos de adsorção, distribuição e complexação promovido pelo COT, influenciam nas concentrações de metais pesados dos sedimentos. O carbono tanto orgânico como inorgânico são fundamentais para a regulação dos metais pesados no solo (JIANG et al., 2014).

Os carbonatos são em geral metaestáveis, polimórficos e sensíveis às condições de drenagem. Elementos metálicos podem coprecipitar com carbonatos, tais como Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn e Fe. Formação de  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , e  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  são comuns em solos poluídos com condições neutras ou alcalinas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Portanto, os

carbonatos, matéria orgânica, óxidos de manganês/ferro, sulfetos e argilas são componentes importantes em estudos geoquímicos de metais (BASTAMI et al., 2014).

A granulometria em ambientes estuarinos possui características diferenciadas conforme a hidrodinâmica local. A maior predominância de partículas grosseiras (>0,05 mm) ocorre em sedimentos retrabalhados de antigos cordões arenosos localizados às margens dos rios e nas proximidades da desembocadura dos rios, onde há maior influência da ação de ondas. Enquanto, partículas finas (<0,05 mm) estão localizadas nos compartimentos mais protegidos do litoral (SOUZA-JÚNIOR et al., 2007). Partículas finas (silte + argila) apresentam alta capacidade de adsorção de metais pesados quando comparados com os particulados maiores, em função da presença de cargas elétricas e alta superfície específica (FERREIRA et al., 2010; JIANG et al., 2014). O acúmulo por metais pesados em solos e sedimentos estuarinos têm causado a criação de parâmetros de qualidade, a fim de estabelecer limites nos avanços da poluição.

## 2.5 Índices geoquímicos e diretrizes nacionais e internacionais

O Igeo e o FE (Tabela 3), calculado por meio de teores totais (ARMID et al., 2014; CHAKRABORTY et al., 2014; NATESAN et al., 2014; USMAN et al., 2013; WU et al., 2014), parciais ou não totais (ambientalmente disponíveis) (BORDON et al., 2011; FERNÁNDEZ-CADENA et al., 2014; FONSECA et al., 2014; ZAHAR et al., 2014; CHENG; YAP, 2015) e os parâmetros internacionais de qualidade dos sedimentos (ERL, ERM, TEL e PEL) (Tabela 4 e 7), são frequentemente utilizados para uma avaliação preliminar da contaminação dos metais. Órgãos brasileiros também têm proposto valores orientadores como VP e VRQ para o monitoramento dos níveis de contaminação por metais (CONAMA, 2009; BIOND, 2011; CPRH, 2014) (Tabela 4 e 7).

Tabela 3 – Fator de enriquecimento (EF) e Igeo (classes) em relação à qualidade do sedimento.

Classes	Qualidade do sedimento	I <sub>geo</sub>	Classe	Qualidade do sedimento
FE < 1	Sem enriquecimento	0-0	0	Despoluído
FE < 3	Baixo enriquecimento	0-1	1	Não poluído a moderadamente poluídos
FE 3-5	Enriquecimento Moderado	1-2	2	Moderadamente poluído
FE 5-10	Enriquecimento moderadamente grave	2-3	3	Moderada a altamente poluído
FE 10-25	Enriquecimento Severo	3-4	4	Altamente poluídos
FE 25-50	Enriquecimento extremamente grave	4-5	5	Altamente a extremamente poluído
		5-6	> 5	Extremamente poluído

Fontes: FE (BASTAMI et al., 2014; ZAHRA et al., 2014) e Igeo (BURUAEM, et al., 2012; CHAKRABORTY et al., 2014; JIANG et al., 2014; USMAN et al., 2013; ZAHRA et al., 2014; CHENG; YAP, 2015)

Com o intuito de rastrear os metais pesados em sedimentos e solos, o Igeo proposto por Müller (1979), é um parâmetro importante para o conhecimento do grau ou intensidade de poluição (Tabela 3) (AMIN et al., 2009; FERNANDES et al., 2014; NILIN et al., 2013; USMAN et al., 2013). A avaliação da contaminação em sedimentos por meio do Igeo se baseia numa comparação entre os valores de metais naturais em épocas ou locais de baixas pressões antropogênicas com os valores a serem estudados atualmente (MÜLLER, 1979). Os teores naturais locais são fundamentais para o cálculo do Igeo e do FE, quando comparado com valores mundiais que explicam pouco sobre a geologia local (MARINS et al., 2004).

Apenas a detecção do metal no solo não é suficiente para confirmar se a contaminação do ambiente é de origem antrópica ou natural. O uso do FE (Tabela 3) é importante para identificar se os teores de metais pesados são de origens naturais ou antrópicas. A origem antrópica dos dados ocorre quando há enriquecimento (KOMOROSKE et al., 2012; MUÑOZ-BARBOSA et al., 2012; ZAHRA et al., 2014). No cálculo do FE, é recomendável utilizar um elemento de referência de ocorrência específica na natureza e pouco intemperizável, para atuar como um normalizador geoquímico. Muitos trabalhos utilizam o Fe como normalizador geoquímico (LIU, 2003; DRAGOVIC' et al., 2008; SHAH et al., 2012; CHENG; YAP, 2015), afim de diminuir a variabilidade causada pelo tamanho de partículas e pela mineralogia (LIU, 2003; ZHANG; SHAN, 2008; ZAHRA et al., 2014).

Além dos índices geoquímicos, estudos em todo mundo ressaltam a utilização de diretrizes de qualidade dos sedimentos como um indicativo preliminar do potencial de toxicidade e efeito adverso sobre a biota marinha (BUCHMAN, 1999; FERNANDES et al., 2014; USMAN et al., 2013). Burton (2002) considera os parâmetros ERL/ERM e TEL/PEL confiáveis, mas, devendo ser avaliado de uma forma holística, sendo necessária a utilização de atributos físico-químicos (matéria orgânica, pH, potencial redox e etc.) e outros fatores ambientais (habitat, hidrodinâmica e etc) para uma melhor abordagem dos metais e seu potencial tóxico no ecossistema.

O ERL/ERM (LONG et al., 1995) e o TEL e PEL (MACDONALD et al., 2000) foram proposto no intuito de avaliar a qualidade de sedimentos e fornecer concentrações toleráveis de contaminantes, a fim de proteger os organismos que vivem no sedimentos ou próximo. Os valores ERL e TEL representam teores de metais abaixo do qual os efeitos biológicos adversos são raramente observados. Enquanto, ERM e o PEL representam altos teores onde os efeitos são frequentemente esperados (LONG et al., 1998; MACDONALD et al., 2000; CHAKRABORTY et al., 2014; ZAHRA et al., 2014) (Tabela 4 e 7).



Tabela 4. Diretrizes internacionais e nacionais de qualidade dos sedimentos ou solo.

<sup>A</sup> Threshold effect level (TEL)	Concentração máxima em que não se observam efeitos tóxicos
<sup>A</sup> Probable effects level (PEL)	Limite inferior de concentrações em que são observados efeitos tóxicos
<sup>B</sup> Probable effects level (ERM)	Valor do percentil 50 onde efeitos ou toxicidade podem começar a ser observado em espécies sensíveis
<sup>B</sup> Effects range low (ERL)	Valores do percentil 10 onde efeitos ou toxicidade podem começar a ser observado em espécies sensíveis
<sup>C</sup> Valor de Prevenção (VP)	Concentração de valor limite de determinada substância no solo, capaz de sustentar as suas funções.
<sup>C</sup> Valor de Intervenção (VI)	A concentração de onde há riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana.
<sup>C</sup> Valor de Referência de Qualidade (VRQ)	Concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo.

<sup>A</sup> MacDonald et al (2000); <sup>B</sup> Long et al (1995); <sup>C</sup> CONAMA (2009).

Algumas diretrizes podem ser adaptadas por diversas agências reguladoras em vários países, a fim de identificar ambientes poluídos para serem monitorados (BURTON, 2002). A legislação brasileira estabelece três valores orientadores distintos: VRQ (específico para cada estado), VP e VI. O VRQ refere-se ao teor natural obtido através da normalização estatística dos dados, geralmente por meio do percentil 75º (CONAMA, 2009). Os VP e VI são resultantes de modelos de avaliação de risco, utilizando diferentes cenários de uso dos solos e vias de exposição (CETESB, 2001).

A escassez de análises e dados levam pesquisadores a utilizar os parâmetros internacionais e outros índices, no intuito de avaliar a qualidade dos solos ou sedimentos. E levando em consideração o teor total, o simples fato de estar acima dos parâmetros nacionais e internacionais não dá garantia sobre a probabilidade de toxicidade dos contaminantes. Além disso, o destino específico de metais pesados no meio ambiente não pode ser completamente compreendido, devido as constantes variações do ambiente (CHAKRABORTY et al., 2014). Sendo assim, o uso dos atributos físicos e químicos, bem como o emprego de digestões menos agressivas que não utilize ácidos fluorídricos, são fundamentais para discussão dos processos que envolvem os metais pesados.

## 2.6 Base analítica e estatística dos dados

Um dos métodos de digestão ácida para análises de metais pesados recomendado pela USEPA (United States Environmental Protection Agency) é o 3051 A, que consiste na ação combinada de ácido clorídrico (HCl) e nítrico (HNO<sub>3</sub>) (USEPA, 1998). O método 3051A é utilizado na comunidade científica para avaliar os metais pesados nos solos, sedimentos ou outros compartimentos, bem como no desenvolvimento de parâmetros de qualidades (CETESB, 2001;

CONAMA, 2009; BIOND et al., 2011). Este método proporciona uma melhor combinação de temperatura e pressão, resultando em digestões mais eficientes, diminuindo assim as perdas por volatilização. Contudo, não expressa os 100% do elemento no solo por não acessar frações residuais silicatadas (SILVA et al., 2014).

Para uma melhor abordagem do comportamento dos metais pesados, faz-se necessário o uso de parâmetros físico-químicos característicos dos ambientes estudados. Desta forma, a análise granulométrica pelo método do hidrômetro (FERREIRA et al., 2007b; USMAN et al., 2013), análise de carbono total utilizando a mufla (LIU et al., 2003; BURUAEM et al., 2012; NATH, 2013; NILIN et al., 2013; MARQUES et al., 2011; BASTAMI et al., 2014), determinação dos carbonatos pelo método gravimétrico após tratamento com ácido clorídrico (BURUAEM et al., 2012; NILIN et al., 2013; MARQUES et al., 2011) e a determinação do pH e Eh por meio de aparelho portáteis no ato da amostragem (PRADA-GAMERO et al., 2004) são considerados ótimos parâmetros para uma avaliação preliminar da geoquímica dos metais (LIU et al., 2003; BIOND, 2011).

Dados em caráter exploratório permite o uso de análises estatísticas univariada e multivariada. Na análise univariada, a descrição da população é examinada observando e discutindo uma variável por vez por meio de análises descritivas (média, mediana e desvio) e correlações lineares de Pearson entre metais e atributos físico-químicos dos solos (BIOND, 2011). A análise estatística multivariada é essencial na discussão de muitas variáveis, observando agrupamentos entre ambientes diferentes, buscando uma discussão mais ampla (LIU et al., 2003; ARMID et al., 2014; ZAHAR et al., 2014). Por meio da análise de cluster (agrupamento) é possível identificar fontes e padrão de poluição em diferentes ambientes estuarinos (PRAVEENA et al., 2007; WU et al., 2014).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 localização das áreas de estudo

Foram coletados 3 perfis em cada uma das 4 áreas estudadas: rios Botafogo e Timbó e no Canal Santa Cruz (localizados no litoral norte do estado de Pernambuco) e na Barra de Mamanguape (localizada ao norte da Paraíba - PB), totalizando 12 perfis. Esses estuários são considerados seriamente impactados por esgoto (urbano e industrial), resíduos agrícolas, hospitalares e pela atividade pesqueira (aquicultura), promovendo um alto potencial de risco tecnológico, social e natural. Tais impactos antrópicos têm deixado às condições de balneabilidade das praias do litoral norte de Pernambuco imprópria para banhistas (CPRH, 2003; IBAMA, 2008). Diferentemente da área de proteção ambiental da barra de Mamanguape, onde sofre baixa influência antrópica (agricultura e pesca artesanal), controladas em virtude do projeto para proteção do peixe boi marinho e do manguezal (ICMbio, 2014) (Figura 1 e tabela 5).

São observados ao longo do curso dos rios, Latossolos e Argissolos (Amarelos e/ou Vermelho e Amarelo), Gleissolos Distróficos, Espodossolo Cárbico, Neossolos Flúvicos e por fim, solos indiscriminado de mangue (ICMbio, 2014; EMBRAPA, 2015), reflexo de ambientes mal drenado (hidromórfico), sob intensos processos de intemperismo químico decorrente das altas precipitações, condicionado por relevo suave ondulado (EMBRAPA, 2013). Os solos em geral são espessos (maior que 2 metros), formados por depósitos areno-argilosos, geologicamente influenciados por formações sedimentares do grupo barreiras (Anexo 6) (CPRH, 2003; ANDRADES-FILHO, 2014), com mineralogia predominantemente caulínica (AZEVEDO et al., 2014). O embasamento cristalino (gnáissico-migmatítico) recua próximo das nascentes (ANDRADES-FILHO, 2014), exercendo pouca influência nos tabuleiros costeiros.

Os tabuleiros apresentam baixas variações de altitude (não ultrapassam os 50 m de altitude), suavemente inclinada para o oceano (CPRH, 2003; BARRETO et al., 2004). No litoral, a amplitude da maré atinge média de 2,6 m (IBAMA, 2008), influenciada por duas marés altas e duas baixas no período de 24 horas (BNDO, 2015). As temperaturas médias variam de 24 a 26 °C e a umidade relativa do ar próximo de 80%. O clima é caracterizado como As' (quente e úmido), com precipitações anuais em torno de 1500 e 2000 mm (APAC, 2014; CPRH, 2003).

As amostras do estuário B, CSC e T foram coletadas no período de inverno (junho a setembro), enquanto no estuário da AP no período (dezembro) de baixa precipitação (CPTEC/INPE, 2015). Apesar da diversidade vegetal, as coletas foram realizadas em solos próximos a *Rizophora mangle* L. (mangue vermelho) (Anexo 1), sob as coordenadas apresentadas na tabela 5.

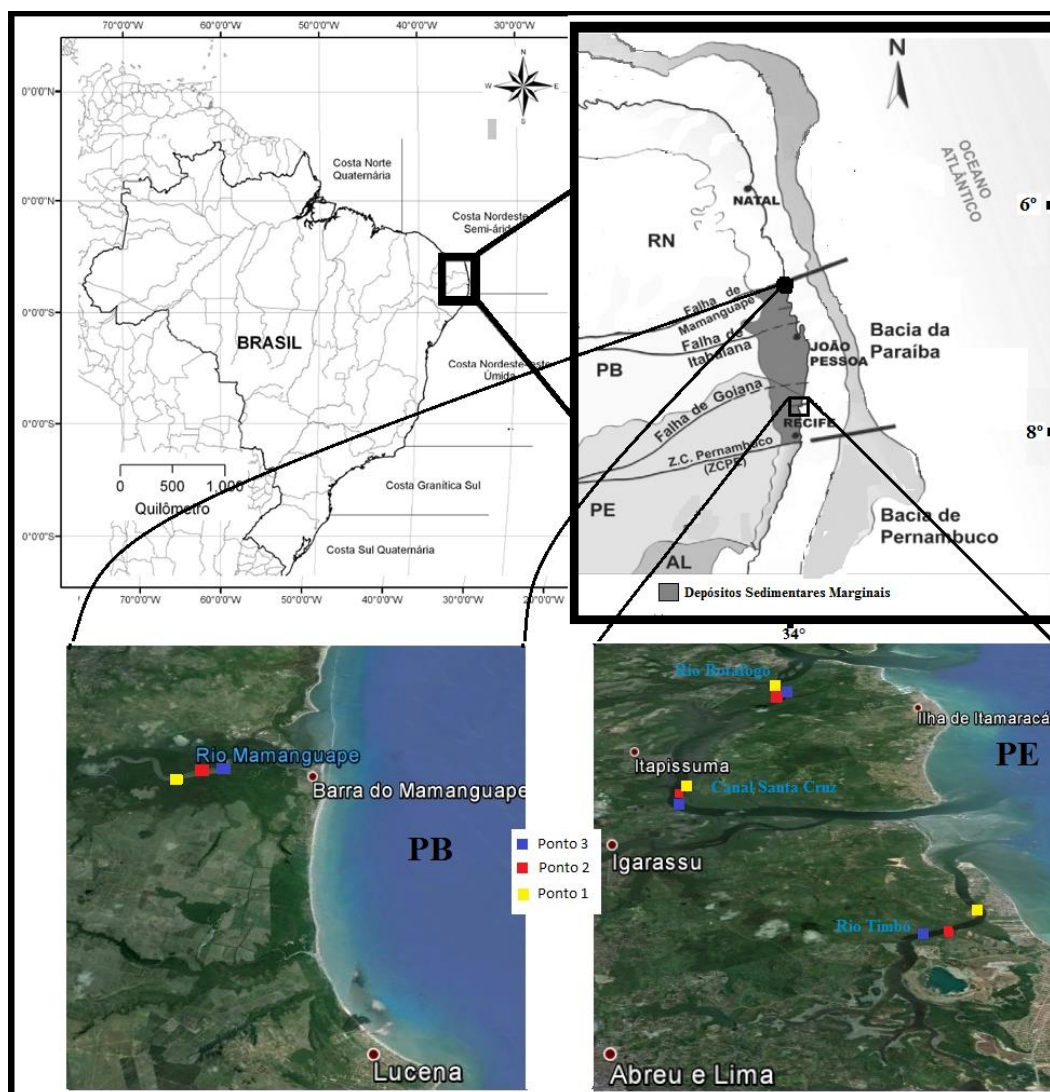


Figura 1 – LME (Large Marine Ecosystem) brasileira baseada nas características climatológicas, geomorfológicas, geológicas e oceanográficas (Marins et al., 2004). E distribuição dos pontos amostrados em Pernambuco e Paraíba (Fonte: Google Earth, 2015).

Tabela 5. Municípios, estados, nome dos rios, coordenadas, contexto geológico e atividades relacionadas aos pontos coletados.

Municípios (Estado)	Rio/Canal (Sigla)	(Ponto) Coordenadas S/W	Geologia	Atividades
Araçoiaba/ Itaquitinga/ Itapissuma/ Goiana (PE)	Botafogo (B)	(1) 7°55'0,4" S / 34°55'29" W (2) 7°51'59,9" S / 34°50'56" W (3) 7°52'12,4" S / 34°51'10,6" W	EC; FB; Fb	Agrícola; Granjas; Aqüicultura; Esgoto urbano e industrial (Indústria cloro soda)
Itapissuma/ Itamaracá/ Igarassu/ Goiana (PE)	Canal Santa Cruz (CSC)	(1) 7°55'0,4" S / 34°55'29" W (2) 7°51'59,9" S / 34°50'56" W (3) 7°52'12,4" S / 34°51'10,6" W	FB; Fb; FG; FMF	Pesca artesanal; Esgoto urbano e industrial
Abreu e Lima/ Paulista/ Igarassu (PE)	Timbó (T)	(1) 7°55'0,4" S / 34°55'29" W (2) 7°51'59,9" S / 34°50'56,0" W (3) 7°52'12,4" S / 34°51'10,6" W	EC; FB; Fb; FG	Granjas; Indústrias; Pesca artesanal; Esgoto urbano
Mamanguape/ PB	Rio Mamanguape (PB)	(1) 6°79'50" S / 34°97'30" W (2) 6,8°99'43" S / 35°16'10" W (3) 6,7°22'45" S / 34,9°22'65" W	EC; FB; Fb	Área preservada; Agrícola (canavieira); Pesca artesanal

EC (Embasamento Cristalino próximo das nascentes); Formação Barreiras (FB); Formação Beberibe (Fb); Formação Gramame (FG); Formação Maria Farinha (FMF).

### **3.2 Coleta e acondicionamento das amostras de solo**

As coletas dos perfis foram realizadas com dois amostradores de aço inoxidável apropriados para solos inundados: um semiaberto (amostra deformada) coletando até 80 cm (Anexo 7.5) e outro totalmente fechado (amostra não deformada) perfurando até 60 cm (Anexo 7.2 e 7.3). As amostras não deformadas foram transportadas em caixas de isopor com gelo, objetivando manter a temperatura em torno de 4 °C. No laboratório, foram fracionadas em seções de 0-5, 5-10, 10-20, 20-40 e 40-60 cm (Anexo 7.4), acondicionadas individualmente em recipientes plásticos e mantidas sob refrigeração até o momento da análise. Enquanto as amostras deformadas foram coletadas e acondicionadas em sacos plásticos (zip-lock), incluindo a profundidade de 60 – 80 cm. Os procedimentos de campo foram efetuados durante períodos de maré baixa distanciados de 3 a 6 metros da margem.

### **3.3 Procedimentos analíticos**

#### **3.3.1 Carbono orgânico total e carbonato**

Antes de inserir à mufla, foi realizado o tratamento das amostras refrigeradas, adicionando no recipiente HCl 50% (v/v) até cobrir a amostra (aproximadamente 10 g), deixando reagir por aproximadamente 12 horas, visando eliminar os carbonatos. As amostras passaram por processo de 6 lavagens, sendo a primeira com água destilada a 100°C e as demais lavagens na temperatura ambiente, eliminando os ácidos residuais. Após 24 horas na estufa (105 °C), 1 - 3 g do solo foram pesados em um cadinho e levado a mufla, aumentando gradativamente até 550 °C, permanecendo por um período de 3 h (CARMO; SILVA, 2012; GOLDIN, 1987). O carbonato biogênico foi estimado pela diferença entre a amostra tratada e a não tratada com HCl.

#### **3.3.2 Granulometria (modificado de Bouyoucos, 1927)**

Foi realizado o tratamento da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio (35%), no intuito de eliminar a matéria orgânica, e tratamento dos sais solúveis com álcool etílico (60%). Para uma melhor extração dos sais, 10g da amostra foram submetidas a 1 minuto de agitação (200 rpm) e 5 minutos de centrifugação a 1600 rpm, sendo os extratos testados com nitrato de prata a 3% até não formar precipitados.

Após tratada, 20 g da amostra foram submetidos a 16 horas de agitação no agitador Wagner, com 200 ml de dispersante (20g de hidróxido de sódio e o 50g hexametáfosfato de sódio em 5

litros) (CAMARGO et al., 2009). A areia foi retida em peneira de 0,053 mm e pesada após secagem em estufa a 105 °C; a argila foi determinada utilizando o densímetro de Bouyococ depois de aproximadamente 24 horas de repouso; enquanto o silte foi calculado por diferença (ALMEIDA, 2008). Todos os procedimentos foram realizados com água destilada.

### 3.3.3 Abertura das amostras e controle de qualidade das análises de metais pesados

As amostras secas de TFSA foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneiras de aço de 0,3 mm de abertura (ABNT n° 50). Transferiu-se 0,5 g da amostra macerada, juntamente com 9 ml de HNO<sub>3</sub> e 3 ml de HCl para um tubo de Teflon que em seguida foi colocado em um forno micro-ondas (Mars Xpress), ficando por 4,5 minutos a 175°C, após rampa de 25 minutos, segundo o método 3051A (USEPA, 1998). Os extratos resultantes da digestão foram transferidos para balões certificados (NBR ISO/IEC) de 25 ml, completados com água ultrapura e filtrados em papel de filtro lento (Macherey Nagel®). Esta mistura de ácidos ataca apenas os cátions adsorvidos em argilas, óxidos e matéria orgânica (BRENDA; COX, 2002).

Foi utilizado o solo SRM 2711 (*Montana soil - Moderately elevated trace element concentrations*) para o controle de qualidade da análise, certificado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Na tabela 6 estão apresentadas as recuperações com base no lixiviados, demonstrando que os procedimentos analíticos foram confiáveis. Além disso, as curvas de calibração foram preparadas a partir de padrões 1000 mg.l<sup>-1</sup> (TITRISOL®, Merck), obtendo r<sup>2</sup> superior a 0,999 (Pb, Ni, Cu, Fe e Co) e 0,99 (Hg). Os ácidos utilizados foram de elevada pureza (Merck PA). As diluições e soluções foram preparadas com balões, pipetas certificada (NBR ISO/IEC) e água ultra pura (Sistema Direct - Q 3 Millipore). Os extratos foram filtrados em papel de filtro quantitativo – faixa azul, filtração lenta (Macherey Nagel®). As vidrarias foram mantidas em solução de ácido nítrico a 5% por 24 horas. E as digestões realizadas em duplicatas (JIANG et al., 2014).

Tabela 6. Limites de detecção e recuperação dos metais pesados no solo de referência (SRM 2711 A - Montana) pelo método EPA 3051 A.

Metal	LD <sup>1</sup>	Valor Determinado	Valor Certificado <sup>2</sup>	Recuperação (determinado) <sup>3</sup>	Recuperação por lixiviado <sup>4</sup>	Recuperação (determinado) base lixiviado <sup>5</sup>
	µg.kg <sup>-1</sup>	----- mg.kg <sup>-1</sup> -----			-----%-----	
<b>Pb</b>	1,4	3890	5520 ± 0,003	70,47	92,39	76
<b>Fe</b>	0,2	30012	43200 ± 0,08	69,47	78,70	88
<b>Hg</b>	0,0002	11,54	9,88 ± 0,21	116,80	101,21	115
<b>Cu</b>	0,9	3204	3420 ± 0,05	93,68	96,49	97
<b>Ni</b>	0,4	4,95	8 ± 1	61,88	68,75	90
<b>Co</b>	0,25	3,48	5,99 ± 0,14	58,10	63,43	92

<sup>(1)</sup>LD= Limite de Detecção. <sup>(2)</sup>NIST= National Institute of Standards and Technology. <sup>(3)</sup> % Recuperação do determinado = (valor determinado/valor certificado) x 100. <sup>(4)</sup> % Recuperação por lixiviado = (mediana lixiviado (NIST)/valor certificado) x 100. <sup>(5)</sup> % Recuperação (determinado) base lixiviado = (recuperação determinado/recuperação por lixiviado) x 100.

### 3.3.4 Determinação dos metais por espectroscopia óptica

Os metais Pb, Ni, Cu, Fe e Co foram quantificados por meio de espectrometria de emissão óptica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer) com modo de observação dupla (axial e radial). Enquanto o Hg foi determinado por espectrofotômetro de absorção atômica (AAAnalyst 800 Perkin Elmer) acoplado a gerador de hidretos (FIAS 100/Flow Injection System/Perkin Elmer) com lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL). Os limites de detecção de cada metal no aparelho também estão expostos na tabela 6.

### 3.3.5 Índices geoquímicos e diretrizes internacionais de qualidade dos sedimentos

#### 3.3.5.1 Fator de enriquecimento

$$FE = ((C_x/C_{Fe}) \text{ amostra}) / ((C_x/C_{Fe}) \text{ amostra referência})$$

$((C_x/C_{Fe}) \text{ amostra})$  - A relação do elemento em questão ( $C_x$ ) e do  $C_{Fe}$  na amostra.

$((C_x/C_{Fe}) \text{ amostra referência})$  - A relação do elemento em questão ( $C_x$ ) em relação ao  $C_{Fe}$  na amostra de referência.

#### 3.3.5.2 Índice de Geoacumulação

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1,5 B_n)$$

**C<sub>n</sub>**: Valor do metal na amostra

**B<sub>n</sub>**: Valor do metal na amostra de referência

**1,5**: Fator de correção devido a efeitos litogênicos

#### 3.3.5.3 Parâmetros de qualidade ambiental nacional e internacional

Tabela 7. Diretrizes de qualidade dos sedimentos

	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Hg</b>	<b>Co</b>
<sup>A</sup> TEL	18,7	15,9	30,24	n.d.	0,13	n.d.
<sup>A</sup> PEL	108,2	42,8	112,18	n.d.	0,70	n.d.
<sup>B</sup> ERM	270	51,6	218	n.d.	n.d.	n.d.
<sup>B</sup> ERL	34	20,9	46,7	n.d.	n.d.	n.d.
<sup>C</sup> VP	60	30	72	n.d.	0,50	25
<sup>C</sup> VI	200	70	180	n.d.	12,0	35
<sup>D</sup> * VRQ	7,15	6,00	11,18	17,0	0,09	3,5

<sup>(A)</sup> TEL –Threshold Effects Levels (Nível de Efeitos Limiar) e PEL - Probable Effects Levels (Nível de Efeito Provável); <sup>(B)</sup> ERM - Effects Range–Median (Intervalo de Efeito – Médio) e ERL - Effects Range-Low (Intervalo de Efeito - Baixo); <sup>(C)</sup> VP – Valor de Prevenção ; <sup>(D)</sup>\* VRQ - Valor de Referência de Qualidade. nd – não detectado. <sup>(A)</sup> MacDonald et al., (2000); <sup>(B)</sup> Long et al., (1995, 1998); <sup>(C)</sup> CONAMA, 2009; <sup>(D)</sup> CPRH, 2014. \*BIOND et al., 2011.

### **3.3.6 Análises estatísticas**

Foi utilizada análise estatística descritiva dos dados (média, valores máximos, mínimos e desvio padrão). Foram calculadas as correlações de Pearson entre os teores dos metais, e destes com os atributos físicos e químicos em todos os perfis. Além de ser empregada análise multivariada de agrupamento com base nos teores de metais e atributos físico-químicos nas camadas superficiais (0 – 5 cm) dos perfis estudados. Os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o software *Statistica 7*.



## 4. RESULTADO E DISCUSSÕES

### 4.1 Características físico-químicas do solo

As informações dos atributos químicos e físicos dos perfis estudados estão descritas nas tabelas 8 e 9. Nos perfis do estuário B são detectados valores de Eh variando de -31 a +139, no CSC entre -22 a +184, no T os valores variaram -91 a +144, enquanto no estuário PB variou de -91 a +211. Há ocorrência de  $Eh \geq +100$  em profundidade do perfil CSC1, CSC3, PB1 e PB3, principalmente onde predomina textura arenosa. Os perfis do estuário B, o perfil CSC2 e T1 apresentaram uma clara tendência de diminuição do Eh em profundidade. É possível observar valores positivos a uma profundidade de 20 cm nos perfis CSC1, CSC3, PB3 e B3 (Tabela 8 e 9).

Podem-se destacar três condições diferenciadas conforme o valor de Eh: aeróbicos ( $Eh > 350$  mV), subóxicos ( $Eh$  100-350 mV, a redução da oxihidróxidos de Fe e Mn) e anóxica ( $Eh < 100$  mV, a redução de sulfato) (OTERO et al., 2006). FERREIRA et al. (2007b) observaram que em ambiente vegetado predominando *Rhizospora* e *Avicenia*, os valores de Eh decresciam com a profundidade, indicando uma diminuição da pressão de oxigênio, podendo estar relacionado à menor densidade de raiz. Eh abaixo de 100 mV na maioria dos perfis estudados reflete um ambiente em condições reduzidas (FERREIRA, 2007b).

Ao observar as variações de Eh em manguezais na Austrália, Clark et al. (1998) elaborando um modelo geoquímico, identificaram que aos 20 cm de profundidade os horizontes se tornaram óxicos (Eh positivo) em função da liberação de  $O_2$  pelas raízes e pela bioturbação causadas pelos caranguejos. Em condições anóxicas, a redução dos sulfatos em sulfetos e dissolução/precipitação dos carbonatos influenciam no pH, estabelecendo um equilíbrio no pH da solução do solo mantendo-o próximo de 7 (WU et al., 1997; SOETAERT et al., 2007; FAGNANI et al., 2011).

O pH moderadamente ácido ou próximo da neutralidade (6,5 – 7,5) na maioria dos perfis, caracteriza um ambiente anóxico, influenciado pelas constantes elevações da maré. Apenas no perfil CSC 3 é observado pH moderadamente alcalino (8,5) (Tabela 8 e 9). Os valores de pH próximo da neutralidade em superfície e em profundidade foram detectados principalmente em pontos onde há baixa bioturbação (FERREIRA et al., 2007b). A presença da atividade radicular e dos caranguejos influenciam na redução do pH, por favorecer os processos de oxidação, devido a entrada de ar e liberação de exudatos orgânicos (FERREIRA et al., 2010).

Tabela 8 – Atributos físicos e químicos dos estuários B (rio Botafogo) e CSC (Canal Santa Cruz) de 0 a 80 cm de profundidade.

Prof. Cm	pH	*Eh mV	Areia -----	Silte -----	Argila % -----	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	COT -----
<b>B 1</b>							
0 – 5	7,07	104	17,7	47,3	35,0	2,5	20,2
5 – 10	7,40	55	17,0	38,0	45,0	2,8	21,3
10 – 20	7,65	80	21,5	38,5	40,0	2,7	22,5
20 – 40	7,74	4	34,7	40,3	25,0	1,3	20,1
40 – 60	7,85	10	34,0	31,0	35,0	8,4	21,6
60 – 80	7,27	9	35,8	29,2	35,0	nd	nd
<b>B 2</b>							
0 – 5	7,21	139	17,0	28,0	55,0	3,5	27,3
5 – 10	7,65	77	13,1	36,9	50,0	4,0	27,8
10 – 20	7,30	27	31,7	18,3	50,0	0,0	21,5
20 – 40	7,53	-31	49,3	10,7	40,0	0,0	21,8
40 – 60	6,98	1	46,7	13,3	40,0	nd	nd
60 – 80	7,00	-29	36,3	23,7	40,0	nd	nd
<b>B 3</b>							
0 – 5	7,27	116	3,8	51,2	45,0	0,5	23,2
5 – 10	7,32	124	3,8	41,2	55,0	2,0	34,8
10 – 20	7,13	119	3,1	46,9	50,0	3,0	25,3
20 – 40	7,02	109	3,4	36,6	60,0	2,5	24,0
40 – 60	7,05	119	8,7	36,3	55,0	0,5	21,3
60 – 80	7,36	99	12,2	42,8	45,0	nd	nd
Média	7,32	63	21,7	33,9	44,4	2,4	23,0
Desvio	0,27	57	15,2	11,5	9,0	2,2	2,5
<b>CSC 1</b>							
0 – 5	7,12	64	84,4	0,6	15,0	0,8	5,0
5 – 10	7,16	44	86,0	6,0	8,0	1,8	6,3
10 – 20	7,67	106	89,4	5,6	5,0	0,3	5,0
20 – 40	7,59	111	90,3	4,7	5,0	0,5	4,8
40 – 60	6,98	92	83,9	1,1	15,0	1,8	6,3
60 – 80	6,82	100	78,1	6,9	15,0	Nd	nd
<b>CSC 2</b>							
0 – 5	6,85	121	72,1	7,9	20,0	3,1	14,2
5 – 10	7,32	78	62,1	17,9	20,0	0,3	12,0
10 – 20	7,73	68	65,9	9,1	25,0	0,5	10,3
20 – 40	7,40	77	63,8	11,2	25,0	Nd	14,0
40 – 60	7,21	24	61,7	13,3	25,0	Nd	15,5
60 – 80	6,85	-22	51,7	38,3	10,0	Nd	nd
<b>CSC 3</b>							
0 – 5	7,27	130	60,6	14,4	25,0	Nd	15,5
5 – 10	8,00	100	61,1	13,9	25,0	1,0	14,0
10 – 20	7,95	144	55,0	20,0	25,0	2,5	14,3
20 – 40	7,52	83	54,5	30,5	15,0	1,3	19,5
40 – 60	8,52	82	53,5	36,5	10,0	4,2	14,5
60 – 80	8,36	184	62,6	22,4	15,0	Nd	nd
Média	7,46	88	67,0	15,7	17,2	1,5	11,4
Desvio	1	46	12,8	11,5	6,9	1,2	4,8

Tabela 9 – Atributos físicos e químicos dos estuários T (rio Timbó) e PB (Barra de Mamanguape) de 0 a 80 cm de profundidade.

Prof. Cm	pH	*Eh mV	Areia	Silte	Argila	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	COT
			----- % -----				
<b>T 1</b>							
<b>0 – 5</b>	7,25	144	56,7	18,3	25,0	8,5	15,5
<b>5 – 10</b>	7,27	38	56,4	23,6	20,0	5,0	15,8
<b>10 – 20</b>	7,37	64	59,8	20,2	20,0	3,8	13,5
<b>20 – 40</b>	7,36	18	68,6	16,4	15,0	3,0	13,3
<b>40 – 60</b>	7,33	-16	66,1	18,9	15,0	4,3	13,8
<b>60 – 80</b>	7,37	-28	54,8	25,2	20,0	nd	nd
<b>T 2</b>							
<b>0 – 5</b>	6,85	89	66,5	18,5	15,0	5,7	12,8
<b>5 – 10</b>	7,49	-7	69,4	15,6	15,0	3,3	13,3
<b>10 – 20</b>	7,74	-40	66,4	18,6	15,0	4,0	11,8
<b>20 – 40</b>	7,82	-56	67,7	12,3	20,0	5,2	13,5
<b>40 – 60</b>	7,74	-80	67,6	7,4	25,0	1,5	10,0
<b>60 – 80</b>	7,36	-19	71,4	13,6	15,0	nd	nd
<b>T 3</b>							
<b>0 – 5</b>	6,98	-75	53,6	21,4	25,0	2,8	14,8
<b>5 – 10</b>	7,24	-76	58,8	16,2	25,0	3,4	17,4
<b>10 – 20</b>	7,13	-91	50,9	29,1	20,0	2,7	16,0
<b>20 – 40</b>	7,68	-81	58,4	16,6	25,0	4,5	13,5
<b>40 – 60</b>	7,18	-88	56,5	18,5	25,0	3,9	12,0
<b>60 – 80</b>	7,25	30	67,7	12,3	20,0	nd	nd
<b>Média</b>	7,36	63	62,0	17,9	20,0	4,1	13,8
<b>Desvio</b>	0,27	57	6,4	5,1	4,2	1,7	1,9
<b>PB 1</b>							
<b>0 – 5</b>	7,55	211	35,5	24,5	40,0	3,2	13,7
<b>5 – 10</b>	7,41	209	33,9	26,1	40,0	2,7	12,9
<b>10 – 20</b>	7,39	166	35,3	24,7	40,0	0,8	10,8
<b>20 – 40</b>	7,80	141	39,1	20,9	40,0	0	9,7
<b>40 – 60</b>	7,89	122	46,1	18,9	35,0	0	9,8
<b>60 – 80</b>	7,63	196	5,1	14,9	35,0	nd	nd
<b>PB 2</b>							
<b>0 – 5</b>	6,58	154	38,1	16,9	45,0	3,2	12,3
<b>5 – 10</b>	7,40	160	43,8	16,2	40,0	3,0	11,8
<b>10 – 20</b>	7,05	-5	44,4	10,6	45,0	0,6	10,0
<b>20 – 40</b>	7,30	17	46,9	13,1	40,0	0,8	10,5
<b>40 – 60</b>	6,93	-41	78,6	1,4	20,0	1,1	10,5
<b>60 – 80</b>	7,23	80	79,6	0,4	20,0	nd	nd
<b>PB 3</b>							
<b>0 – 5</b>	6,60	142	65,2	9,8	25,0	1,3	8,5
<b>5 – 10</b>	7,31	135	59,4	15,6	25,0	1,3	13,5
<b>10 – 20</b>	7,70	70	54,7	15,3	30,0	-	12,5
<b>20 – 40</b>	7,43	144	57,9	12,1	30,0	1,7	12,0
<b>40 – 60</b>	7,74	53	58,9	11,1	30,0	1,5	11,7
<b>60 – 80</b>	7,41	154	64,2	10,8	25,0	nd	nd
<b>Média</b>	7,35	117	51,8	14,6	33,6	1,4	11,3
<b>Desvio</b>	0,37	73	14,1	7,1	8,2	1,1	1,5

Em solos submersos, esses parâmetros participam diretamente da oxidação e/ou redução dos elementos químicos, influenciando profundamente os hidróxidos, carbonatos, sulfuretos, fosfatos, silicatos e alguns ácidos orgânicos (PONNAMPERUMA, 1972; CLARK et al., 1998; FERREIRA et al., 2010). Em pH ácido, há uma preocupação quanto a oxidação dos metais, e sua possível dissolução na solução do solo, enquanto em pH neutro e alcalino, os metais pesados geralmente são retidos nos sedimentos, sendo precipitados em formas menos disponíveis (AVILA-PÉREZ, 1999; JAIN et al., 2007; PRAVEENA, et al., 2007; ZAHRA et al., 2014). Essa liberação é condicionada principalmente pela textura do solo (SONG et al., 2014)

Os dados da granulometria variaram de solos arenosos a argilosos (Tabela 8 e 9). No estuário B, os teores de argila variaram entre 25 a 45% no B1, 40 a 55 % no B2 e 45 a 60 % no B3. Altos teores de silte foram encontrados principalmente na profundidade 0-5 cm dos perfis 1 e 3, respectivamente 47 e 51%. Enquanto a areia, as maiores quantidades estão em subsuperfície a partir dos 20 cm, com variação de 3 a 49%. No estuário CSC os valores de areia variaram de 56 a 90% no perfil CSC1; 52 a 72% no perfil CSC2 e 54 a 63% no perfil CSC3, enquanto que nos perfis T1, T2 e T3 variaram respectivamente de 55 a 67%, 69 a 71% e 51 a 67%. O silte no estuário CSC variou entre 0,7 a 38%, enquanto no estuário T ficaram entre 7 e 29%. Foram observados teores de argila entre 5 e 25% nos perfis do estuário CSC e, 15 – 25% no estuário T. As variações de areia nos perfis do estuário PB situaram-se entre 34 e 80%, enquanto silte e argila foram de 0,4 a 26% e 25 a 45%, respectivamente.

Os materiais finos são decorrentes da erosão de encostas adjacentes, quando carregados pelos sistemas fluviais (continentais e marinhos) e sedimentados em sistemas estuarinos abrigados da ação das ondas, favorecendo a sedimentação em virtude da baixa energia cinética do sistema hídrico (TESSLER et al., 1983; SOUZA-JÚNIOR et al., 2007). A maior presença de areia nas camadas superficiais ou ao longo do perfil, podem ter sido gerada por uma combinação de bioturbação e processos erosivos resultantes da alta energia cinética gerada pela ação das ondas (FERREIRA et al., 2007; SOUZA-JÚNIOR et al., 2007) principalmente na desembocadura dos rios (NILIN et al 2013; SOUZA-JÚNIOR et al., 2007).

Sany et al. (2013) comentam três fatores responsáveis pela sedimentação de partículas finas: transporte por escoamento terrestre, transporte fluvial e baixa energia hidrodinâmica. A granulometria e a matéria orgânica atuam como um fator importante na biodisponibilidade e toxicidade dos metais pesados em sedimentos, devido a sua área superficial que permite a adsorção de metais (LIN et al., 2008; YAN; TANG, 2009).

Os teores de COT variaram entorno de 13 a 26% quando observado em todos os perfis do estuário do rio Botafogo (B), característica primordial de solos orgânicos. Excetuando o perfil CSC1, todos os perfis estudados apresentaram na maioria dos casos caráter orgânico (teores de matéria orgânica maior que 8%). Apenas nos perfis CSC1 e CSC2 a distribuição do carbono orgânico não foi decrescente com a profundidade. É possível observar teores médios de 21% no estuário B, 11% no CSC; 10% no T e 10% em PB (Tabelas 8 e 9).

Solos de manguezais tendem a preservar elevados percentuais de matéria orgânica. Analisando de 0 a 80 cm de solos em manguezais de São Paulo, Prada-Gamero et al. (2004) e Ferreira et al. (2010) detectaram variações aproximadas entre 4% e 30% de matéria orgânica, decrescendo em profundidade. Marchand et al. (2011) comentam sobre um enriquecido em carbono orgânico nos primeiros 20 cm (COT médio de aproximadamente 15%) em solos sob vegetação de *Rizosphora*, enquanto abaixo desta profundidade diminuiu para próximos de 3%, o que resulta em maior acúmulo de metais em superfície.

Estudo recente mostra que massa de raízes em ambientes colonizado por *R. mangle L.* em três locais diferentes apresentaram aproximadamente 10 t.ha<sup>-1</sup>, considerado como responsável pelo maior acúmulo de matéria orgânica (FERREIRA et al., 2007), influencia também observada por Marchand et al. (2011). Fitoplâncton, algas marinhas, microfítobentos (KRISTENSEN et al., 2008; MARCHAND et al., 2011) e eutrofização (WU et al., 2014) são fontes que promovem os elevados teores de CO (carbono orgânico). Os altos teores de CO em profundidade e a abundante presença de compostos férricos nos sedimentos, sob condições redutoras, criam uma condições que favorece a decomposição da matéria orgânica por bactérias sulfato redutoras (BERRÊDO et al., 2008). Em ambiente reduzido o CO<sub>2</sub> dissolve-se na água formando ácido carbônico, bicarbonato e carbonato (MELO; ALLEONI, 2009).

Houve decréscimo de carbonatos em profundidade na medida em que as condições ficam mais redutoras. Entre os perfis do estuário B pode-se observar até 8,4 % de carbonatos, no estuário CSC até 4%, no estuário T até 8,5% e no estuário PB até aproximadamente 4% (Tabelas 8 e 9). Nilin et al. (2013) encontraram variações de carbonatos entre 0 e 18,6 % em manguezais localizados no Ceará (Brasil). Lacerda e Marins (2006) apresentam uma faixa de variação de vários estudos para o carbonato entre 0,2 a 95% no litoral nordestino.

A maior presença de carbonatos está ligada ao influxo de água oxigenada nos sedimentos decorrentes da ação do mar (LENZ et al., 2014), bem como da sua origem biogênica (recifes de corais e conchas marinhas) (USMAN et al., 2013) localizados nas proximidades da desembocadura (MARQUES et al., 2011). Os maiores efeitos do CO<sub>2</sub> no solo são o controle do pH e a ação do HCO<sup>3-</sup> na solubilidade de minerais que fornecem nutrientes e metais tóxicos (MELO; ALLEONI, 2009).

## 4.2 Geoquímica de metais pesados

A correlação de Pearson revela uma alta relação ( $r > 0,60$ ) entre Fe e argila, com todos os metais analisados. O silte teve correlação significativa ( $p < 0,001$ ) obtendo  $r \geq 0,50$  com o Pb, Ni, Hg e uma correlação significativa ( $p < 0,01$ ) com o Cu. A fração areia apresentou correlação inversa ( $r > -0,70$ ) com os metais Pb, Ni, Hg, Fe e Cu ao nível de 0,1%, excetuando o Co ( $p < 1\%$ ) (Tabela 10). Reitermajer et al. (2011) encontraram correlações positivas dos metais com partículas finas (argila e/ou silte) e inversa com partículas grossas (areia). Biond et al. (2011) revelaram uma íntima relação de argila com o Cu ( $r = 0,63$ ) e principalmente Fe ( $r = 0,75$ ), pelo fato de grande parte do elemento encontrar-se concentrado em argilominerais e óxidos de Fe que compõem essa fração (REITERMAJER et al., 2011).

A granulometria é um importante atributo para estudos geoquímicos e poluição ambiental por metais pesados (SOUZA-JÚNIOR et al., 2007). Ambientes de manguezais com baixa energia hidrodinâmica registraram uma maior quantidade de argila e conseqüentemente maiores concentrações de metais (Tabela 8 e 9; figuras 2, 3, 4, 5, 6 e 7), também observado por Reitermajer et al. (2011). A alta correlação dos metais com a argila é essencial para compreensão da mobilidade dos metais no sistema solo, em virtude dos processos de sorção, que influenciam nas concentrações de metais pesados em solos estuarinos (TAM; WANG, 2000).

Com comportamentos similares a argila, houve altas correlações positivas ( $p < 0,1\%$ ) entre o carbono orgânico total e os metais Hg ( $r = 0,75$ ), Pb ( $r = 0,66$ ), Cu ( $r = 0,63$ ), Ni ( $r = 0,74$ ), Fe ( $r = 0,84$ ), diferentemente do Co ( $r = 0,32$ ) que apresentou baixa correlação (Tabela 10). Na Guiana Francesa, o carbono orgânico total (COT) em sedimentos variou de 0,7% a 20%, correlacionando significativamente com mercúrio ( $r^2 = 0,77$ ) (MARCHAND et al., 2006). No trabalho conduzido por Fonseca et al. (2013) em sedimentos de manguezais no Rio de Janeiro, o carbono orgânico total também mostrou uma correlação positiva ( $p < 0,05$ ) com Pb e Ni ( $r > 0,45$ ), confirmando a grande capacidade da matéria orgânica em concentrar e distribuir metais pesados.

Adsorção direta, complexação com matéria orgânica e a formação de sulfuretos insolúveis, contribuem para adsorção dos metais (CLARK et al., 1998). As concentrações de carbono orgânico diminuindo em profundidade é comentado por Hatje et al. (2012) e Ferreira et al. (2007b), onde consideram que este padrão está relacionado a mineralização da matéria orgânica nos sedimentos e aos impacto das atividades industriais. Marchand et al. (2011) demonstram que a vegetação (*Rizosphora*) é capaz de acumular altos teores de COT em camadas superficiais e de propiciar a liberação de Fe, Ni, Co e Cu, devido a riquezas e particularidade do sistema radicular que proporciona um ambiente oxidável, capaz de tornar os metais mais biodisponíveis a cadeia trófica.

O Eh, o pH e os carbonatos apresentaram baixa correlação com os metais pesados ( $r < 0,50$ ), apenas o Fe e Co foram significativos com o Eh ao nível de 1 e 0,1%, respectivamente (Tabela 10). Estudos ressaltam que a concentração e especiação química dos metais (Co, Fe e outros) são influenciadas pela distribuição geoquímica dos diferentes horizontes dentro do perfil, sendo fortemente associados com o grau de piritização (ANDRADE et al., 2012; CLARK et al., 1998; FERREIRA et al., 2007ab). Biond et al. (2011) encontraram baixa correlação entre o pH e os metais Ni, Cu, Fe e Co, todas com  $r < 60\%$  e, Buruaem et al. (2012) avaliando a LME leste (litoral nordestino) e sul (litoral sul e sudeste) encontraram baixas correlações entre  $\text{CaCO}_3$ , Pb e Hg.

Com exceção das correlações entre Co-Hg e Co-Pb ( $r < 0,60$ ), as demais correlações foram altas ( $r > 0,60$ ) entre os metais Hg, Fe, Pb, Ni, Cu e Co. Com destaque para o Ni-Pb, Ni-Fe e Fe-Cu com  $r \geq 0,90$  (Tabela 10). Bastami et al. (2014) encontraram correlações altíssimas ( $r > 0,90$ ) entre os metais Cu, Ni e Pb em sedimentos a sudeste do Mar Cáspio próximo ao Irã. Jiang et al. (2014) avaliando sedimentos marinhos em suspensão no mar da China, identificaram correlações positivas superiores a 80% entre os metais Ni, Cu, Fe, Pb e Co, em campanhas realizada no inverno e verão.

As fortes relações entre os metais Pb, Cu e Ni; e entre Hg e Ni em solos de manguezal do Rio de Janeiro (BR), indicam que as fontes de enriquecimento desses metais são semelhantes (FONSECA et al., 2013). Estudos ressaltam que há existência de relação entre Fe e Co (STOCKDALE et al., 2010); Co, Ni e Cu ( $r > 0,50$ ) advindo do material de origem (BIOND et al., 2011); e entre Co, Ni, Cu, Pb e Fe ( $r > 0,70$ ) associados as atividades indústrias (FERNÁNDEZ-CADENA et al., 2014).

Tabela 10. Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) entre teores de metais e propriedades dos solos de quatro ambientes estuarinos.

Var.	Eh	pH	COT	Areia	Silte	Argila	$\text{CO}_3^-$	Hg	Fe	Pb	Cu	Co	Ni
<b>Eh</b>	1,00												
<b>pH</b>	-0,04	1,00											
<b>COT</b>	0,06	0,05	1,00										
<b>Areia</b>	-0,28	0,06	<b>-0,75°</b>	1,00									
<b>Silte</b>	0,19	0,09	<b>0,73°</b>	<b>-0,85°</b>	1,00								
<b>Argila</b>	0,30	-0,18	0,58°	<b>-0,88°</b>	0,50°	1,00							
<b><math>\text{CO}_3^-</math></b>	-0,13	0,04	0,26	-0,06	0,22	-0,10	1,00						
<b>Hg</b>	0,11	-0,10	<b>0,75°</b>	<b>-0,72°</b>	<b>0,57°</b>	<b>0,67°</b>	-0,12	1,00					
<b>Fe</b>	0,35*	-0,05	<b>0,66°</b>	<b>-0,75°</b>	0,46°	<b>0,82°</b>	-0,22	<b>0,68°</b>	1,00				
<b>Pb</b>	0,21	0,00	<b>0,84°</b>	<b>-0,72°</b>	<b>0,61°</b>	<b>0,63°</b>	-0,08	<b>0,84°</b>	<b>0,72°</b>	1,00			
<b>Cu</b>	0,28	-0,19	<b>0,63°</b>	<b>-0,73°</b>	0,41*	<b>0,83°</b>	-0,10	<b>0,72°</b>	<b>0,94°</b>	<b>0,66°</b>	1,00		
<b>Co</b>	0,53°	-0,02	0,32	-0,46*	0,18	<b>0,60°</b>	-0,43*	0,46°	<b>0,84°</b>	<b>0,57°</b>	<b>0,72°</b>	1,00	
<b>Ni</b>	0,32	-0,02	<b>0,74°</b>	<b>-0,72°</b>	0,50°	<b>0,74°</b>	-0,21	<b>0,81°</b>	<b>0,90°</b>	<b>0,90°</b>	<b>0,83°</b>	<b>0,80°</b>	1,00

\* e °, significativos a  $< 1$  e  $< 0,1\%$ , respectivamente.

Correlações positivas entre o Pb, Cu, Fe, Ni, Hg e Co (Tabelas 10) sugerem que há existência de fontes comuns, dependência mútua e comportamento similares entre os metais (BASTAMI et al., 2014). Jiang et al. (2014) ressaltam que correlações positivas ( $r > 0,60$ ) entre metais (Pb, Cu, Fe, Ni, e Co) e atributos (Tabela 10), indicam que além de fontes comuns, suas concentrações são

controladas principalmente pelo tamanho do grão e pelo COT. Pois, o COT juntamente com a granulometria, exercem um efeito sinérgico sobre as concentrações de metais pesados, ou seja, o COT aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, contribuindo para o aumento do conteúdo de metal pesado no solo (JIANG et al., 2014).

### 4.3 Teores de metais pesados em camadas superficiais e subsuperficiais

Dentre os estuário analisados é possível observar contaminação em camadas superficiais por Hg, Pb, Ni, Cu e Fe no estuário B; por Hg no estuário CSC e por Cu no estuário PB, enquanto o estuário T nenhum metal foi superior aos VRQ (Tabela 11). No estuário B, os teores de Hg, Pb, Ni, Co, Cu e Fe foram superiores aos teores nos demais estuários estudados, principalmente em relação ao Hg, com teor superior a outros ambientes estuarino no Brasil e no mundo (LEWIS et al., 2011) (Tabela 2). Os teores de Hg em superfície estão aproximadamente 3 vezes maiores do que o ERM e o PEL, limites máximo em que é possível observar efeito tóxico (Tabela 11). O metal torna-se prejudicial quando os teores acima do ERM e/ou PEL, em que indicam uma possível toxicidade para os organismos aquáticos (ZAHRA et al., 2013).

Tabela 11. Teores médios de metais pesados ambientalmente disponíveis (HCl e/ou HNO<sub>3</sub>) em superfície de solos estuarinos na bacia Paraíba. Metais Pb, Cu, Co, Hg, Ni (mg.kg<sup>-1</sup>) e Fe (g.kg<sup>-1</sup>).

Estuário	Prof.	Pb	Cu	Co	Ni	Hg	Fe
Rio Botafogo, PE	5 cm	21,9 ± 1,49	10,5 ± 3,36	2,17 ± 0,63	13,7 ± 3,16	2,14 ± 0,66	20,07 ± 4,53
Canal Santa Cruz, PE	5 cm	10,3 ± 4,00	3,5 ± 1,95	1,72 ± 0,33	7,0 ± 2,13	0,15 ± 0,02	8,76 ± 3,37
Rio Timbó, PE	5 cm	6,0 ± 0,75	4,4 ± 1,05	0,28 ± 0,36	2,7 ± 0,45	0,08 ± 0,03	7,18 ± 1,26
Barra de Mamanguape, PB	5 cm	6,4 ± 2,47	7,2 ± 3,32	2,14 ± 1,09	6,8 ± 3,13	0,05 ± 0,02	15,06 ± 3,33
<sup>(A)</sup> ERM		218	270	nd	51,6	0,71	nd
<sup>(A)</sup> ERL		46,7	34	nd	20,9	0,15	nd
<sup>(B)</sup> TEL		30,24	18,7	nd	15,9	0,13	nd
<sup>(B)</sup> PEL		112,18	108,2	nd	42,8	0,70	nd
<sup>(C)</sup> VP		72	60	25	30	0,50	nd
<sup>(C)</sup> VI		180	200	35	70	12,0	nd
<sup>(D)</sup> VRQ		13,0	5,0	4,0	9,0	0,10	*17,0

<sup>(A)</sup>ERM - Effects Range - Median (Intervalo de Efeito - Médio) e <sup>(A)</sup>ERL - Effects Range-Low (Intervalo de Efeito - Baixo); <sup>(B)</sup>TEL - Threshold Effects Levels (Nível de Efeitos Limiar) e <sup>(B)</sup>PEL - Probable Effects Levels (Nível de Efeito Provável); <sup>(C)</sup>VP - Valor de Prevenção; <sup>(D)</sup>VRQ - Valor de Referência de Qualidade. Prof.= profundidade, ld = limite de detecção e nd = não detectado. <sup>(A)</sup> Long et al. (1995); <sup>(B)</sup> MacDonald et al. (2000); <sup>(C)</sup> Conama (2009); <sup>(D)</sup> CPRH, 2014; \*Biond et al., 2011.

Oliveira et al. (2007) encontraram teores de Hg superiores ao VP (5,65 mg kg<sup>-1</sup> de Hg) em algumas camadas dos solos do manguezal do rio Cascalho e canal da COSIPA (1,64 mg kg<sup>-1</sup> de Hg), impactados principalmente por efluentes industriais e esgotos domésticos, além de chorume do lixão e terminais portuários. Defew et al. (2005) constataram sérias ameaças de Fe e Pb ao manguezal devido ao alto nível de contaminação, o Cu apresentou contaminação moderada,



enquanto o Ni apresentou uma leve contaminação quando comparado aos valores naturais (10,8 de Fe  $\text{g.kg}^{-1}$ ; 31,2  $\text{mg.kg}^{-1}$  de Pb; 2,32  $\text{mg.kg}^{-1}$  de Cu; 2,9  $\text{mg.kg}^{-1}$  de Ni) proposto por Tam e Wang (2000) do departamento proteção ambiental de Hong Kong. Em suas observações de campo, Defew et al. (2005) revelaram que o solo dos manguezais recebem grande quantidades de esgoto doméstico sem tratamento, além de serem influenciados por atividades marítimas (Tabela 2).

No Brasil, os manguezais no litoral do Rio de Janeiro têm sido impactados por metais pesados associados às atividades antropogênicas (indústrias transformadoras, agro-indústrias, urbanização e reservatório de resíduos localizado na Ilha da Madeira, na Baía de Sepetiba) (FONSECA et al., 2013). No estado da Bahia, níveis de Pb em duas estações no estuário próximo a Baía de todos os santos, oriundo principalmente da indústria de fundição de chumbo, superaram o PEL, o que pode estar causando efeitos adversos a biota (HATJE, 2006; HATJE; BARROS, 2012). Além disso, solos associados a sedimentos arenoargilosos com fração argila predominantemente caulínica apresentam menor capacidade de retenção dos metais pesados o que possibilita os metais serem mais facilmente perdidos (BIOND et al., 2011).

O Rio Botafogo em Pernambuco é alvo constante de efluentes de indústria de soda cáustica e cloro, esgoto doméstico, usinas de açúcar e álcool, projeto de aquicultura e muitas indústrias químicas ao longo de seus efluentes (CPRH, 2003) o que pode estar causando a elevação do Hg, Pb, Ni, Cu e Fe acima dos níveis de referências. Marins et al. (2004) confirmam as contaminações de Hg oriundo das indústrias de cloro-soda presente em células eletrolíticas. E, tais processos devem ser controlados, seguido de lixões, esgotamento doméstico e urbano, a fim de promover o desenvolvimento sustentável da região costeira brasileira. Wu et al. (2014) ressaltam que o Hg é um poluente global capaz de afetar a saúde humana e de outros seres vivos que compõem o ecossistema. Em contraste a este cenário, o estuário do Rio Timbó e do Canal Santa Cruz apesar de estarem inseridos em um meio urbano e industrial, os solos amostrados nas proximidades da desembocadura apresentaram menor capacidade de acumulação de metais pesados, em virtude da condição hidrodinâmica do local (Tabela 11 e Figura 1).

O estudo geoquímico dos metais pesados é extremamente importante, principalmente quando reportamos ao desastre ambiental ocorrido em 1953, na baía de Minamata-Japão, onde toda cadeia trófica foi exposta ao mercúrio. O Hg tóxico causou paralisias em crianças e entorpecimento dos dedos, lábios e língua em inúmeras pessoas, mortes de peixes, marisco, pássaros e gatos. Estimativas apontam que a Chisso Corporation descartou na baía de Minamata entre 200 e 600 toneladas de metilmercúrio via efluente (MICARONI, 2000). O Hg sofreu processos de bioacumulação e entrou na cadeia trófica por meio de moluscos, crustáceos, peixes e etc. Os teores nos peixes chegaram a atingir 50  $\text{mg.kg}^{-1}$  (TAKEUCKI, 1999; FARIAS, 2008).

### 4.3.1 Cobre

No estuário B, CSC, T e PB, o Cu variou de 4 a 13,47 mg.kg<sup>-1</sup>, 1,59 a 5,49 mg.kg<sup>-1</sup>, 2,34 a 5,07 mg.kg<sup>-1</sup> e 7,02 a 10,64 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 2). O maior valor (13,47 mg.kg<sup>-1</sup>) foi encontrado na profundidade 5-10 em B2, e o menor teor (1,19 mg.kg<sup>-1</sup>) foi na mesma profundidade em CSC1. Os valores de Cu expressaram uma tendência de diminuição com a profundidade na maioria dos perfis, porém, aumenta no perfil PB3 e CSC1. Os teores de Cu encontram-se dentro dos limites de referência internacionais e do CONAMA, entretanto, os estuários B, CSC e PB apresentaram valores acima do VRQ (CPRH, 2014) indicando contaminação por Cu (Figura 2). Estudo sobre o VRQ na Paraíba revelou teor de 11,22 mg.kg<sup>-1</sup> para o Cu (percentil 75) (ALMEIDA JÚNIOR, 2014).

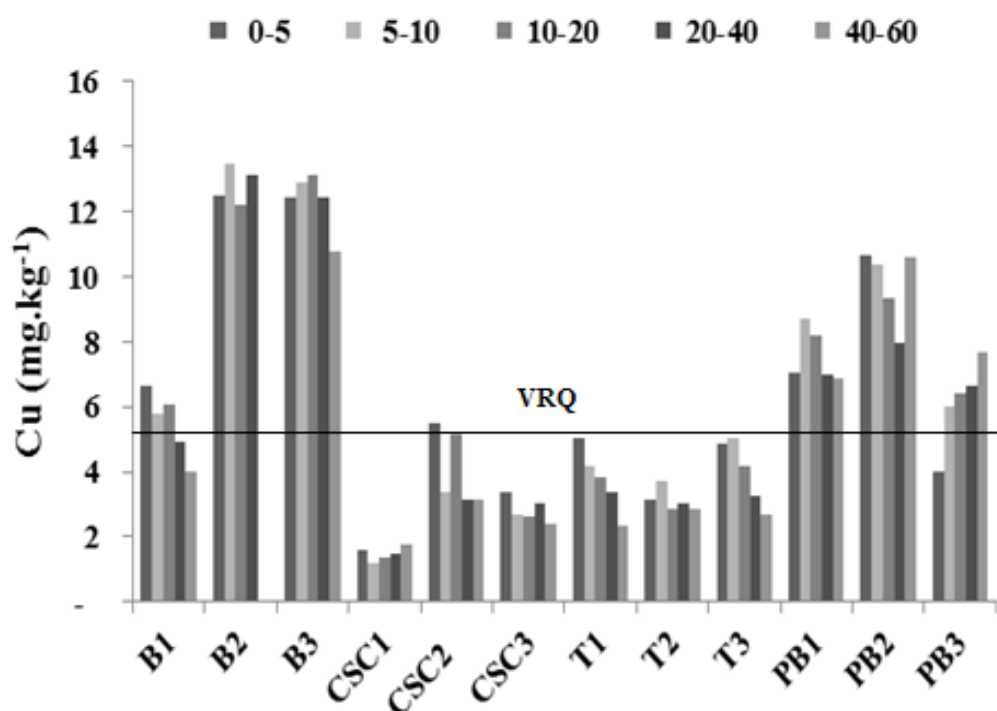


Figura 2. Distribuição dos teores de Cu em profundidade de 4 estuários – Botafogo (B), Canal Santa Cruz (CSC), Timbó (T), Barra de Mamanguape (PB) e Limite do valor de referência de qualidade (VRQ).

Este metal está presente como complexos orgânicos dissolvidos nas águas marinhas e pode representar até aproximadamente 100% de complexação (BRULAND; LOHAN, 2003; HATJE et al., 2012). Efluentes domésticos lançados no sistema estuarino são importantes fontes de matéria orgânica que podem atuar como um ligante eficiente para Cu<sup>2+</sup> (HATJE et al., 2012). A alta correlação entre este metal e o carbono orgânico, sugere-se que uma grande parte do material orgânico pode estar disponível para a ligação a Cu (Tabela 10).

### 4.3.2 Chumbo

O Pb variou entre 12,38 e 23,93 mg.kg<sup>-1</sup> (B); 4,03 e 16,78 mg.kg<sup>-1</sup> (CSC); 4,33 e 6,91 mg.kg<sup>-1</sup> (T); e entre 3,88 e 8,81 mg kg<sup>-1</sup> (PB) (Figura 3). Os maiores valores médios de Pb nos estuários foram: 23,93 mg kg<sup>-1</sup> em B2 na camada de 10-20 cm; 16,78 mg.kg<sup>-1</sup> em CSC3 na camada 10-20 cm; 6,81 mg.kg<sup>-1</sup> em T2 na camada de 5-10 cm; e 8,81 mg kg<sup>-1</sup> em PB na camada 0-5 cm. É possível observar uma tendência de diminuição em profundidade na maioria dos perfis. Os teores estão dentro dos limites de referência nacionais (VP) e internacionais (TEL, PEL, ERL e ERM), porém, os perfis B1, 2 e 3; CSC1 e CSC2 contém profundidades que apresentaram valores superiores ao VRQ (CPRH, 2014) (Figura 3)

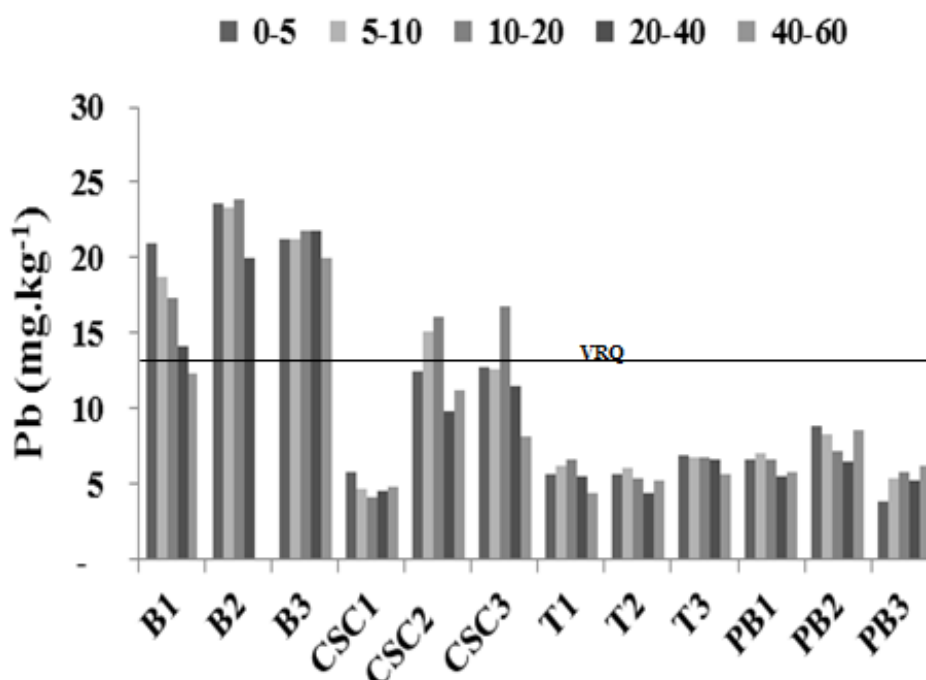


Figura 3. Distribuição dos teores de Pb em profundidade de 4 estuários – Botafogo (B), Canal Santa Cruz (CSC), Timbó (T), Barra de Mamanguape (PB) e Limite do valor de referência de qualidade (VRQ).

A abundância terrestre de Pb indica uma tendência para se concentrar em rochas magmáticas e em sedimentos argilosos com amplitude em torno de 10 a 40 ppm, enquanto em rochas ultramáficas e depósitos calcáreos a sua variação é 0,1 a 10 ppm (KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2001). Desta forma, as atividades antrópicas e os atributos físico-químicos estão contribuindo para os altos valores de Pb, principalmente no estuário PB e CSC ao longo do perfil. Chakraborty et al. (2012) comentam que o COT é um dos fatores-chave no controle da especiação do chumbo em sedimentos. Assim como o Cu, o Pb alta afinidade com as substâncias húmicas presentes na matéria orgânica (TOMLINSON et al., 1980; ZAHRA et al., 2014). Essa relação é confirmada pela alta correlação ( $r > 70$ ) entre os metais e COT (Tabela 10).

### 4.3.3 Ferro

As variações encontradas em CSC (3,82 a 13,17 g.kg<sup>-1</sup>) e T (6,34 a 8,64 g.kg<sup>-1</sup>) não foram superiores ao VRQ (Figura 4). Enquanto, os perfis em B e PB apresentaram variações próximas de 12,60 a 23,07 g.kg<sup>-1</sup> e entre 9,57 e 20,21 g.kg<sup>-1</sup>, respectivamente, indicando contaminação de ferro quando comparado com o VRQ estabelecido por órgãos de Pernambuco (Figura 4). É importante destacar o VRQ proposto recentemente por Almeida Júnior (2014) para o estado da Paraíba, onde foi detectado teor de 18,74 g.kg<sup>-1</sup> para o Fe (percentil 75).

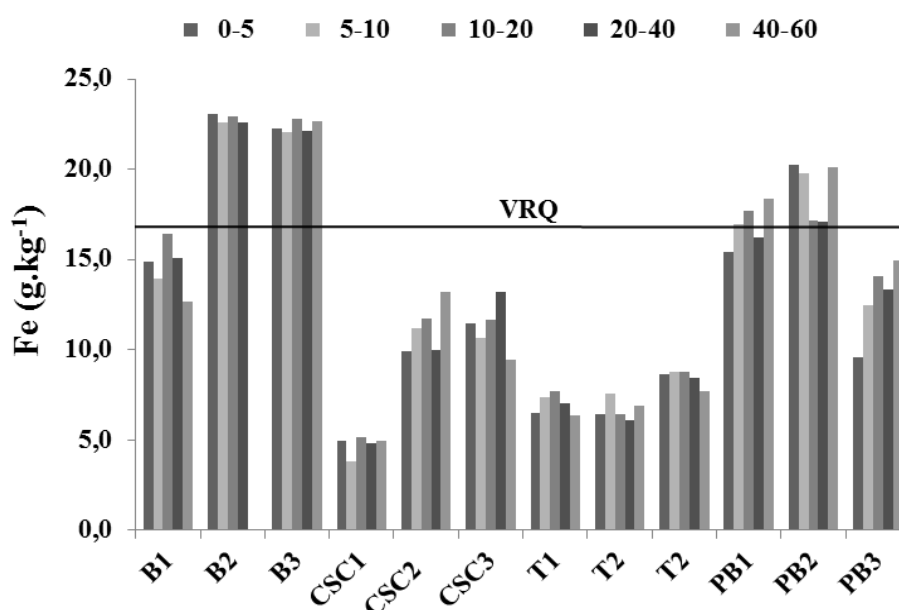


Figura 4. Distribuição dos teores de Fe em profundidade de 4 estuários – Botafogo (B), Canal Santa Cruz (CSC), Timbó (T), Barra de Mamanguape (PB) e limite do valor de referência de qualidade (VRQ).

O solos de manguezais favorecem a formação de pirita (FeS<sub>2</sub>) devido o aporte de Fe por fontes antrópicas e naturais, e do S (enxofre) oriundo principalmente do mar (FERREIRA et al., 2010). A dinâmica de Fe é sensível às condições redox, alteradas em resposta a atividade biológica que pode aumentar ou diminuir sua disponibilidade. As espécies de mangue são capazes de oxidar suas rizosferas através da translocação do oxigênio absorvido por suas estruturas de raiz (pneumatóforo). A bioturbação ocasionada pela atividade dos caranguejos também influenciam na oxidação do meio, assim como a liberação de exsudatos radiculares (FERREIRA et al., 2007a).

Em solos alagados, O Fe<sup>3+</sup> reduz para Fe<sup>2+</sup> ou ao contrário, e em certas ocasiões pode aumentar a solubilidade de Fe a ponto de causar toxicidade, seja pelo metabolismo bacteriano ou por pressões antropogênicas (chuva ácida, fertilizantes ácidos, drenagem dos solos) (KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2001; MELO; ALLEONI, 2009). Compostos férricos reduzidos (pirita)

em ambientes alagados se tornam instáveis na presença de O<sub>2</sub> (ANDRADE et al., 2012). Os óxidos de Fe são formas que permitem uma maior disponibilidade ou liberação de metais pesados (KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2001; SOUZA JÚNIOR et al., 2001), presentes em camadas óxicas da superfície ou em profundidade devido a bioturbação (FERREIRA et al., 2010).

#### 4.3.4 Níquel

O Ni teve uma faixa de variação situada entre 9,02 e 16,66 mg.kg<sup>-1</sup> no estuário B; 3,58 e 9,18 mg.kg<sup>-1</sup> em CSC; 2,33 e 3,46 mg.kg<sup>-1</sup> em T; e de 3,81 a 10,06 mg.kg<sup>-1</sup> em PB (Figura 5). Em todos os perfis do estuário B, no perfil CSC1, CSC3 e T3 o níquel se expressou com uma tendência de decréscimo em profundidade, enquanto a tendência de aumento em profundidade foi observada principalmente em perfis do estuário PB. Os maiores valores foram encontrados no estuário B, superando VRQ e o TEL, indicando contaminação e possibilidade de toxicidade a comunidade bentônica. Nos estuários CSC e PB o perfil 2 apresentaram teores superiores ao VRQ, enquanto no T não houve contaminação (Figura 5).

É possível observar os menores teores de Ni nas camadas subsuperficiais do estuário B (Figura 5) camadas com menores percentuais de areia (Tabela 8) e confirmado pela alta correlação inversa ( $r > -70$ ) entre areia e Ni (Tabela 10). As rochas sedimentares contêm Ni na faixa de 5 (arenitos) a 90 mg.kg<sup>-1</sup> (argilominerais) (KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2001). O VRQ de Ni para solos da Paraíba foi 9,12 mg.kg<sup>-1</sup> (percentil 75) (ALMEIDA JÚNIOR, 2014) o que pode levar a uma abordagem diferenciada dos perfis contaminados em Pernambuco (em B, CSC e T), assim como ocorreu com Fe e Cu.

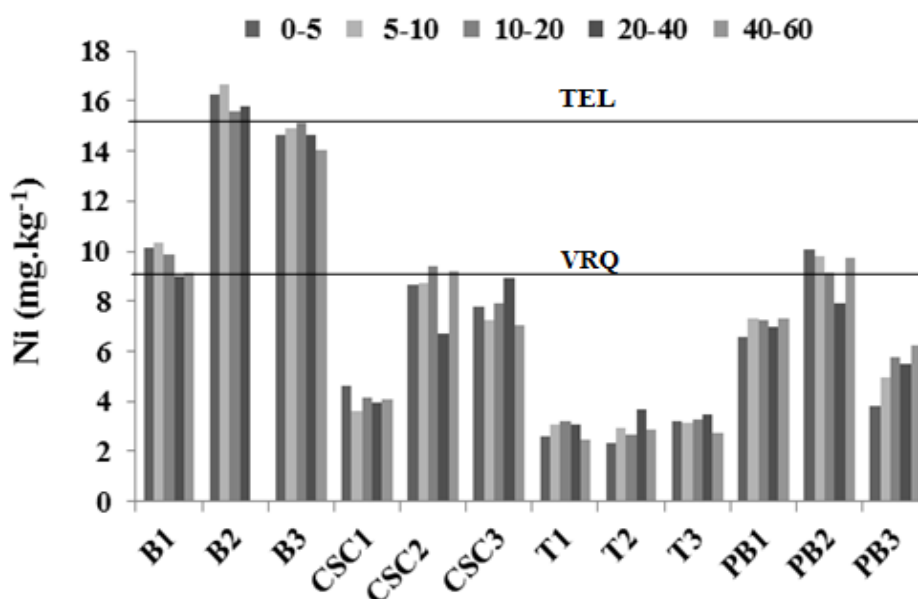


Figura 5. Distribuição dos teores de Ni em profundidade de 4 estuários – Botafogo (B), Canal Santa Cruz (CSC), Timbó (T), Barra de Mamanguape (PB), Limite do valor de referência de qualidade (VRQ) e o Limites de efeito provável (TEL).

Altamente móvel no solo e sedimentos, o Ni tem grande afinidade com Fe e S, essa associação promoverá a formação de compostos sulfídricos, sendo a maior parte dele ferromagnesianos, substituindo o Fe (FONSECA et al., 2013; KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2001; MUNIZ et al., 2003). Em alguns casos associados a carbonatos, fosfatos e silicatos (BURUAEM et al., 2012; KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2001). Em horizontes superficiais do solo, o Ni parece ocorrer principalmente ligado à matéria orgânica (BLOOMFIELD, 1981; KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2001) e uma parte da qual pode ser facilmente solúvel (ZHARA et al., 2014), o que explica as altas correlações entre Fe ( $r = 0,90$ ), COT ( $r = 0,74$ ), argila ( $r = 0,74$ ) com o Ni (Tabela 10).

#### 4.3.5 Cobalto

A variação de Co foi de 1,44 a 3,37 mg.kg<sup>-1</sup> em B; 1,07 a 2,34 mg.kg<sup>-1</sup> em CSC; < Ld a 0,69 mg.kg<sup>-1</sup> em T; e de 1,04 a 3,22 mg.kg<sup>-1</sup> em PB (Figura 6). Em relação aos maiores teores de Co, seguiu-se a seguinte ordem decrescente: B > PB > CSC > T, apresentando em geral uma tendência de aumento em profundidade (Figura 6), no entanto nenhum estuário apresentou contaminação por Co. Teores de Co são altos em rochas ultramáficas (100-220 mg.kg<sup>-1</sup>), nas rochas ácidas a variação é de 1 a 15 mg.kg<sup>-1</sup>, enquanto em rochas sedimentares o teor e na faixa de 0,1 a 20 mg.kg<sup>-1</sup>, associado principalmente a minerais de argila e matéria orgânica (KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2001).

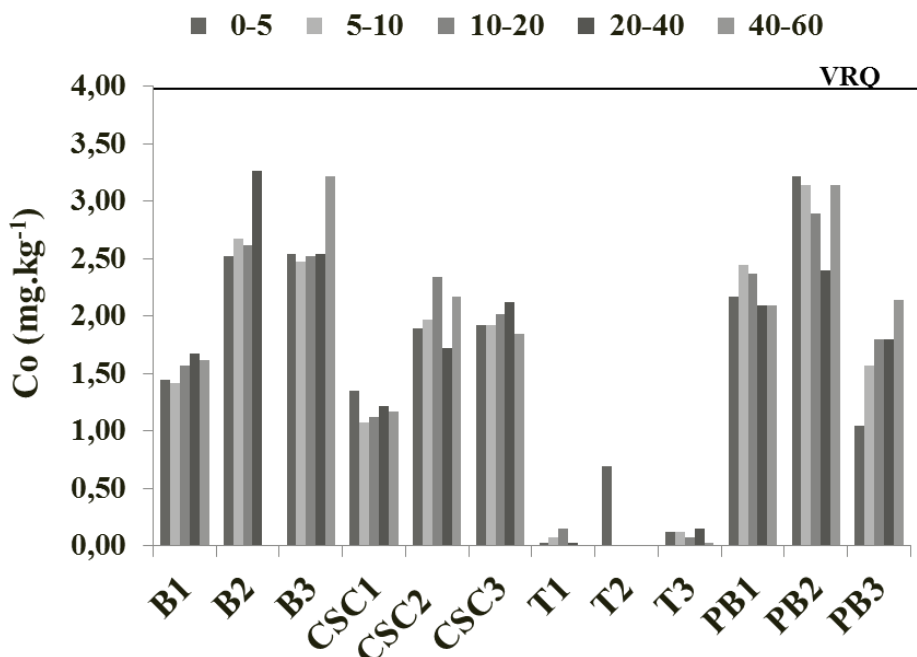


Figura 6. Distribuição dos teores de Co em profundidade de 4 estuários – Botafogo (B), Canal Santa Cruz (CSC), Timbó (T), Barra de Mamanguape (PB) e Limite do valor de referência de qualidade (VRQ).

A presença de matéria orgânica influencia na redução da adsorção de Co (TOMLINSON et al., 1980; ZAHRA et al., 2014). Quelatos orgânicos (por exemplo, ácido cítrico + Co) são conhecidos por serem facilmente móveis em solos (KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2001). Dificilmente o Co forma compostos com carbonatos, entretanto, em condições anóxica e neutra (Eh e pH), precipita como  $\text{Co(OH)}_3$ , sendo também regulado pela formação de sulfetos solúveis (SWANNER et al., 2014). Ou seja, o Co (II) e Co (III) podem ser facilmente adsorvidos às superfícies de óxidos e hidróxidos de ferro (TAKAHASHI et al., 2007; SWANNER et al., 2014). Tais observações podem ser consideradas em função da correlação significativa do Co com argila e Eh (ao nível de 0,1 %) encontrada em nossos estudos (Tabela 10).

#### 4.3.6 Mercúrio

Os níveis de Hg variaram no estuário B de 0,18 a 3,94  $\text{mg.kg}^{-1}$ ; de 0,04 a 0,19  $\text{mg.kg}^{-1}$  em CSC; de 0,05 a 0,09  $\text{mg.kg}^{-1}$  em T; e de 0,04 a 0,08  $\text{mg.kg}^{-1}$  em PB (Figura 7). Esses teores revelam uma grande diferença entre os perfis do estuário do rio Botafogo em relação demais perfis (CSC, T e AR) e, excetuando a profundidade 40-60 (B1), as demais camadas nos perfis B1, B2 e B3 apresentaram teores acima dos limites nacionais (VP, VRQ) e internacionais (TEL, PEL, ERM e ERL) (Figura 7). Foi encontrado em B2, na profundidade 20-40 teor aproximadamente 8 vezes maior que o VP.

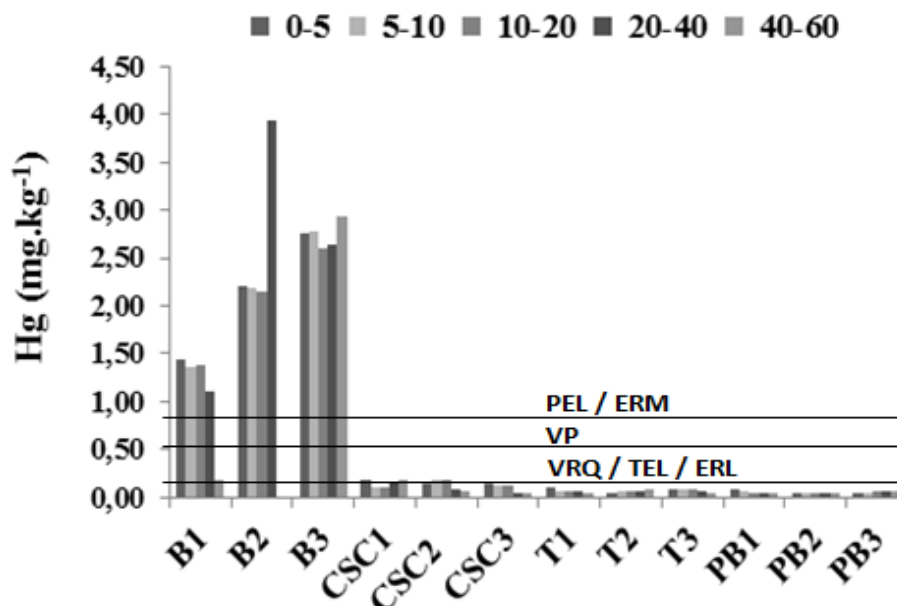


Figura 7. Distribuição dos teores de Hg em profundidade de 4 estuários – Botafogo (B), Canal Santa Cruz (CSC), Timbó(T) e Barra de Mamanguape (PB) e valor de referência de qualidade (VRQ), Intervalo de Efeito Médio (ERM); Intervalo de Efeito Baixo (ERL); Nível de Efeitos Limiar (TEL) e Nível de Efeito Provável (PEL); Valor de Prevenção (VP).

Quando comparamos os valores médios de cada perfil (B1 = 1,09 mg.kg<sup>-1</sup>; B2 = 2,62 mg.kg<sup>-1</sup>; B3 = 2,74 mg.kg<sup>-1</sup>) com relação aos valores naturais, são observados teores aproximados que excedem até 11 vezes no (B1); 26,2 no (B2) e 27,4 no (B3). Em B1, B2 e T2 o Hg aumenta em profundidade. Nossos estudos demonstram que os teores de Hg no estuário B estão em níveis superiores a outros ambientes estuarinos estudados no Brasil e no mundo (Tabelas 2 e 11) (BAYEN, 2012; LEWIS et al., 2011; SHI et al., 2010; WU et al., 2014).

Podemos citar alguns fatores responsáveis pela alta acumulação de Hg no Botafogo: baixa energia cinética das ondas, altos teores de argila e matéria orgânica, combinação de ambiente neutro e redutor, e por último, fontes antrópicas que lançaram e lançam efluentes contendo Hg. O mercúrio presente nos sedimentos pode se ligar a sulfetos, à matéria orgânica e outros compostos. As condições capazes de promover a metilação e imobilização do mercúrio são as mesmas responsáveis pela formação dos sulfetos, e podem dar origem a sua espécie mais tóxica, o metilmercúrio (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>) (CHIBUNDA et al., 2008; LIU et al., 2008; FAGNANI et al., 2011), mediado por bactérias sulfato redutoras (OLIVEIRA et al., 2015). Nos sedimentos em áreas adjacentes da baía de Guanabara, Oliveira et al. (2015) destacam de outros trabalhos, variações de 0,05 a 3 mg.kg<sup>-1</sup> de Hg, e seus resultados revelam maior potencial de metilação em camadas superficiais de 0-2 cm, sob *Avicennia*, *Laguncularia* e *Rhizophora*.

No estuário do rio Botafogo, PE (Brasil) em 1984, a CPRH detectou elevados teores de mercúrio na água e no sedimento, sendo possível registrar contaminação a 30 km da zona de lançamento dos efluentes (LIMA, 2009). Cavalcanti (2003), avaliando a dispersão dos teores de metais pesados na região litorânea, observou teores de mercúrio de 551,12 µg.kg<sup>-1</sup> em ostras oriundas do estuário de Botafogo em cidades circunvizinhas. Casos semelhantes de contaminação por indústria de cloro e soda foram relatados em um ambiente estuarino na lagoa costeira Ria de Aveiro em Portugal, onde os teores de mercúrio total nos sedimentos atingiu níveis próximos de 50 mg.kg<sup>-1</sup> (COELHO et al., 2005, 2006, 2008, 2013).

Estudos de datações e influxos de Hg proposto por Shi et al. (2010) em Hong Kong, mostram uma relação significativa com o desenvolvimento econômico e a urbanização. O desenvolvimento industrial (produtos químicos, tintas, galvanoplastia, esmalte, baterias e etc) começou em 1950 e cresceu nos anos 1960 e 1970, resultando em maiores influxo de Hg nas profundidades próximas aos 60 cm. Entretanto, Shi et al. (2010) destacaram uma diminuição nos influxos de Hg nas últimas décadas, quando as indústrias foram relocadas para outas áreas por decisão governamental. Em virtude disso, é possível afirmar que atualmente, fontes antrópicas estão lançando Hg nos cursos d'água, em decorrência dos altos teores em superfícies (Figura 7 e Tabela 11). Zahar et al. (2014) ressaltam sobre importância do conhecimento das variações ambientais e a origem dos metais pesados, para uma gestão mais eficaz dos recursos naturais.



#### 4.4 Índices geoquímicos

O Igeo explica o grau de qualidade dos sedimentos a serem estudados em relação aos teores de metais pesados de origem natural (ZAHRA et al., 2014). Os resultados indicam que os estuários avaliados estão seriamente afetados por metais pesados. O metais Pb, Cu e Ni variaram entre 0 – 1 (classe 1 - não poluído a moderadamente poluído), enquanto o Fe e Co teve Igeo < 1 (classe 0 – não poluído). Igeo aplicado ao Hg no estuário B mostrou variação de 0,3 (classe 1 - não poluído a moderadamente poluído) a 4,7 (classe 5 - altamente a extremamente poluído), enquanto os demais estuários CSC, T e PB variaram de não poluído a moderadamente poluído (Tabela 12).

Semelhantemente ao Igeo, o FE no estuário B foi superior aos demais estuários. O FE variou de 2,4 a 29,6 (Hg); de 1,2 a 1,8 (Pb); de 1,1 a 2,0 (Cu); de 0,4 a 0,6 (Co); e de 1,2 a 1,7 (Ni). Ou seja, de baixo a um enriquecimento extremamente grave (FE 25-50) para o Hg, enquanto os outros metais obtiveram um baixo enriquecimento (FE < 3). Apenas o perfil CSC1 apresentou um enriquecimento moderadamente grave (FE 5-10) para Hg, enquanto nos demais perfis do estuário CSC, T e PB, é observado baixo enriquecimento para o Hg, Cu, Ni, Co e Pb (Tabela 12).

Tabela 12. Índice de geoacumulação (Igeo) e fator de enriquecimento (FE) em 5 profundidades de 4 estuários: B (Botafogo), CSC (Canal Santa Cruz), T (Timbó) e PB (Barra de Mamanguape).

Prof. (cm)	Igeo						FE				
	Hg	Pb	Cu	Co	Ni	Fe	Hg	Pb	Cu	Co	Ni
B1 (0-5)	3,3	0,1	-0,2	-2,1	-0,4	-0,8	16,5	1,8	1,5	0,4	1,3
B1 (5-10)	3,2	-0,1	-0,4	-2,1	-0,4	-0,9	16,6	1,8	1,4	0,4	1,4
B1 (10-20)	3,2	-0,2	-0,3	-1,9	-0,5	-0,6	14,3	1,4	1,3	0,4	1,1
B1 (20-40)	2,9	-0,5	-0,6	-1,8	-0,6	-0,8	12,4	1,2	1,1	0,5	1,1
B1 (40-60)	0,3	0,7	-0,9	-1,9	-0,6	-1,0	2,4	1,3	1,1	0,5	1,4
B2 (0-5)	3,9	0,3	0,7	-1,3	0,3	-0,1	16,3	1,3	1,8	0,5	1,3
B2 (5-10)	3,9	0,3	0,8	-1,2	0,3	-0,2	16,4	1,4	2,0	0,5	1,4
B2 (10-20)	3,8	0,3	0,7	-1,2	0,2	-0,2	16,0	1,4	1,8	0,5	1,3
B2 (20-40)	4,7	0,0	0,8	-0,9	0,2	-0,2	29,6	1,2	2,0	0,6	1,3
B3 (0-5)	4,2	0,1	0,7	-1,2	0,1	-0,2	21,0	1,2	1,9	0,5	1,2
B3 (5-10)	4,2	0,1	0,8	-1,3	0,1	-0,2	21,4	1,3	2,0	0,5	1,3
B3 (10-20)	4,1	0,2	0,8	-1,3	0,2	-0,2	19,4	1,3	2,0	0,5	1,3
B3 (20-40)	4,1	0,2	0,7	-1,2	0,1	-0,2	20,4	1,3	1,9	0,5	1,3
B3 (40-60)	4,3	0,0	0,5	-0,9	0,1	-0,2	21,9	1,2	1,6	0,6	1,2
CSC1 (0-5)	0,3	-1,8	-2,2	-2,2	-1,6	-0,2	6,2	1,5	1,1	1,2	1,7
CSC1 (5-10)	-0,4	-2,1	-2,7	-2,5	-1,9	-2,4	5,0	1,6	1,1	1,2	1,8
CSC1 (10-20)	-0,4	-2,3	-2,5	-2,4	-1,7	-2,7	3,7	1,0	0,9	0,9	1,5
CSC1 (20-40)	0,0	-2,1	-2,4	-2,3	-1,8	-2,3	5,5	1,2	1,0	1,1	1,6
CSC1 (40-60)	0,3	-2,0	-2,1	-2,4	-1,7	-2,4	6,5	1,3	1,2	1,0	1,6
CSC2 (0-5)	-0,1	-0,6	-0,4	-1,7	-0,6	-2,4	2,4	1,7	1,9	0,8	1,7
CSC2 (5-10)	0,2	-0,4	-1,2	-1,6	-0,6	-1,4	2,7	1,8	1,0	0,8	1,5
CSC2 (10-20)	0,2	-0,3	-0,5	-1,4	-0,5	-1,2	2,5	1,8	1,5	0,8	1,5
CSC2 (20-40)	-0,8	-1,0	-1,3	-1,8	-1,0	-1,1	1,4	1,3	1,1	0,7	1,3
CSC2 (40-60)	-1,3	-0,8	-1,3	-1,5	-0,6	-1,4	0,8	1,1	0,8	0,7	1,3
CSC2 (0-5)	-0,1	-0,6	-1,1	-1,6	-0,8	-1,0	2,1	1,5	1,0	0,7	1,3
CSC2 (5-10)	-0,2	-0,6	-1,5	-1,6	-0,9	-1,2	2,1	1,5	0,9	0,8	1,3
CSC2 (10-20)	-0,4	-0,2	-1,5	-1,6	-0,8	-1,3	1,7	1,9	0,8	0,7	1,3
CSC2 (20-40)	-1,7	-0,8	-1,3	-1,5	-0,6	-1,1	0,6	1,1	0,8	0,7	1,3

Tabela 12. Índice de geoacumulação (Igeo) e fator de enriquecimento (FE) em 5 profundidades de 4 estuários: B (Botafogo), CSC (Canal Santa Cruz), T (Timbó) e PB (Barra de Mamanguape).

Prof. (cm)	Igeo					FE					
	Hg	Pb	Cu	Co	Ni	Hg	Pb	Cu	Co	Ni	
CSC2 (40-60)	-2,0	-1,3	-1,6	-1,7	-0,9	-0,9	0,7	1,1	0,9	0,8	1,4
T1 (0-5)	-0,7	-1,8	-0,6	-8,3	-2,4	-1,4	2,5	1,1	2,7	0,0	0,8
T1 (5-10)	-1,0	-1,7	-0,8	-6,4	-2,1	-2,0	1,7	1,1	1,9	0,0	0,8
T1 (10-20)	-1,1	-1,6	-1,0	-5,4	-2,1	-1,8	1,6	1,1	1,7	0,1	0,8
T1 (20-40)	-1,1	-1,8	-1,2	-8,3	-2,1	-1,7	1,6	1,0	1,6	0,0	0,8
T1 (40-60)	-1,5	-2,2	-1,7	0,0	-2,4	-1,9	1,4	0,9	1,3	0,0	0,7
T2 (0-5)	-1,7	-1,8	-1,3	-3,1	-2,5	-2,0	1,2	1,1	1,7	0,5	0,7
T2 (5-10)	-1,1	-1,7	-1,0	0,0	-2,2	-2,0	1,6	1,1	1,7	0,0	0,7
T2 (10-20)	-1,3	-1,9	-1,4	0,0	-2,3	-1,8	1,6	1,1	1,5	0,0	0,8
T2 (20-40)	-1,1	-2,2	-1,3	0,0	-1,9	-2,0	2,0	0,9	1,7	0,0	1,1
T2 (40-60)	-1,0	-1,9	-1,4	0,0	-2,3	-2,1	1,8	1,0	1,4	0,0	0,8
T3 (0-5)	-0,8	-1,5	-0,6	-5,7	-2,1	-1,9	1,7	1,0	1,9	0,1	0,7
T3 (5-10)	-0,8	-1,5	-0,6	-5,7	-2,1	-1,6	1,7	1,0	2,0	0,1	0,7
T3 (10-20)	-1,0	-1,5	-0,8	-6,4	-2,1	-1,5	1,4	1,0	1,6	0,0	0,7
T3 (20-40)	-1,4	-1,6	-1,2	-5,4	-2,0	-1,5	1,2	1,0	1,3	0,1	0,8
T3 (40-60)	-1,5	-1,8	-1,5	-8,3	-2,3	-1,6	1,2	1,0	1,2	0,0	0,7
PB1 (0-5)	-1,0	-1,6	-0,1	-1,5	-1,0	-1,7	0,9	0,6	1,6	0,6	0,8
PB1 (5-10)	-1,4	-1,5	0,2	-1,3	-0,9	-0,7	0,6	0,5	1,7	0,6	0,8
PB1 (10-20)	-1,7	-1,6	0,1	-1,3	-0,9	-0,6	0,5	0,5	1,6	0,6	0,8
PB1 (20-40)	-1,9	-1,8	-0,1	-1,5	-1,0	-0,5	0,4	0,4	1,5	0,5	0,8
PB1 (40-60)	-1,9	-1,8	-0,1	-1,5	-0,9	-0,7	0,4	0,4	1,3	0,5	0,8
PB2 (0-5)	-1,6	-1,1	0,5	-0,9	-0,4	-0,5	0,4	0,6	1,8	0,7	0,9
PB2 (5-10)	-1,8	-1,2	0,5	-0,9	-0,5	-0,3	0,4	0,5	1,8	0,7	0,9
PB2 (10-20)	-1,6	-1,4	0,3	-1,1	-0,6	-0,4	0,5	0,6	1,8	0,7	1,0
PB2 (20-40)	-1,8	-1,6	0,1	-1,3	-0,8	-0,6	0,4	0,5	1,6	0,6	0,9
PB2 (40-60)	-1,6	-1,2	0,5	-0,9	-0,5	-0,6	0,4	0,6	1,8	0,7	0,9
PB3 (0-5)	-2,1	-2,3	-0,9	-2,5	-1,8	-0,3	0,6	0,5	1,4	0,5	0,8
PB3 (5-10)	-1,5	-1,9	-0,3	-1,9	-1,4	-1,4	0,7	0,6	1,6	0,5	0,8
PB3 (10-20)	-1,4	-1,8	-0,2	-1,7	-1,2	-1,0	0,7	0,5	1,6	0,5	0,8
PB3 (20-40)	-1,3	-1,9	-0,2	-1,7	-1,3	-0,9	0,8	0,5	1,7	0,6	0,8
PB3 (40-60)	-1,1	-1,7	0,0	-1,5	-1,1	-0,9	0,8	0,5	1,7	0,6	0,8

Em 1981 a agência estadual de meio ambiente no estado de Pernambuco – CPRH, juntamente com a agência de saneamento básico do estado de São Paulo (CETESB), registraram teores de mercúrio (Hg) 180 a 370 vezes cima de  $10,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ , limite máximo permitido pela Agência de São Paulo (LIMA, 2009). Devido a essa contaminação, o fator máximo de enriquecimento e o índice máximo de geoacumulação regional apresentaram os maiores valores do litoral da LME brasileira, respectivamente 207 e 5,1. Desta forma, o estuário do rio Botafogo é o mais contaminado por Hg em toda costa leste brasileira (MARINS et al., 2004).

#### 4.5 Análise multivariada de metais pesados

No análise de agrupamento pelo método de Ward's, foi possível destacar três grupos distintos: o 1º é formado por PB1 e PB2, ambiente não contaminado, considerado como área de preservação (ICMbio, 2014) (Figura 8). No 1º grupo, as influências dos metais sejam provavelmente devido às fontes naturais. O 2º grupo é formado por perfis de três estuários

(PB, T e CSC) representando ambientes não contaminados a moderadamente contaminado, os perfis que compõem esse grupo foram amostrados em locais próximos à desembocadura dos rios (figura 1), onde a energia das ondas e a renovação das águas são mais intensas, permitindo um menor acúmulo de atributos capaz de reter metais, como partículas finas (silte + argila) e COT. O 3º grupo, bem distinto dos demais é formado unicamente pelos perfis do estuário B, considerado severamente afetado por Hg e moderadamente por Pb, Ni e Cu (Figura 8). Dentro do 3º Grupo, outros dois se diferenciam (Figura 8): perfil B1 menos argiloso com maiores teores de silte e areia, localizado ao sul, sentido Itapissuma; e os perfis B2 / B3, mais argilosos e localizados ao norte, sentido Goiana (Tabela 8 e figura 1), os quais propiciam um maior aporte de metais em virtude da combinação elevada de COT.

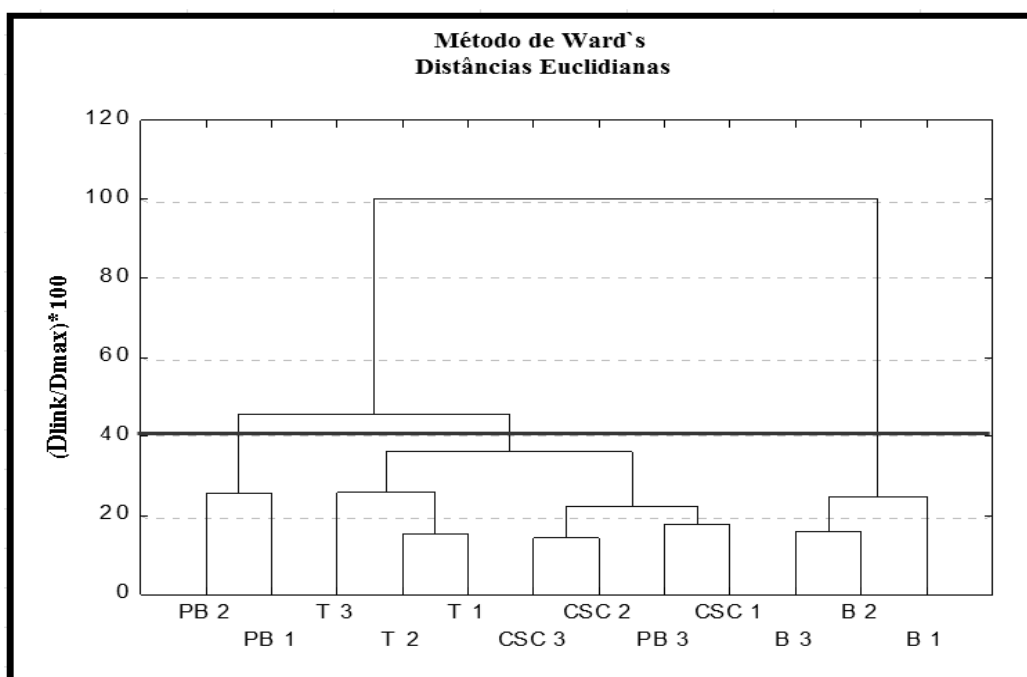


Figura 8. Dendrograma hierárquico pelo método de agrupamento de Ward's dos atributos e metais pesados obtidos a partir das camadas superficiais (0-5 cm) de 4 estuários: Botafogo (B), Canal Santa(CSC), Timbo (T), Mamanguape (PB).

Lima et al. (2009) comentam sobre a circulação das águas do rio Botafogo, e constataram maior presença de Hg registrada ao norte do canal Santa Cruz. Nilin et al. (2013) em campanha realizada tanto em estações chuvosas como em estações secas, encontraram variações de matéria orgânica em torno de 1,6 - 24,8% e frações finas de 0,0 - 92,3%, sendo os menores valores na desembocadura do rio e os maiores em pontos mais protegidos, comportamento também observado por Souza-Junior et al. (2007). Em suas campanhas, Nilin et al. (2013) observaram índice de geoacumulação indicando pontos de moderado a fortemente contaminado por metais pesados, principalmente em locais protegido da ondas. Estuários com menor aporte de metais na desembocadura também foram observado por Marques et al. (2011). Por fim, Wu et al. (2014)

comentam que o Hg foi armazenado nos estuários que permitiam a deposição de matéria orgânica.

## **5. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

- 5.1 Os solos estudados encontram-se em condições de subóxica a anóxica e os elevados teores de argila e COT apresentam forte afinidade com os teores de metais estudados;
- 5.2 A exceção de Co e Hg são prováveis a existência de fontes comuns para os metais estudados, além de dependência mútua e comportamentos similares entre si.
- 5.3 Os solos dos estuários do rio Botafogo apresentam valores de Hg e Ni acima dos limites estabelecidos por órgãos ambientais nacionais e internacionais, indicando um potencial tóxico aos organismos marinhos.
- 5.4 De acordo com o Igeo, o solo do estuário de Botafogo está extremamente poluído por Hg e moderadamente por Pb, Cu e Ni. O FE revela um enriquecimento severo de Hg no Botafogo, moderadamente grave por Hg no Canal Santa Cruz e baixo enriquecimento para Pb, Cu, Fe, Ni e Co nos demais estuários.
- 5.5 A atividade antrópica provavelmente é o principal fator responsável pelos teores de metais estudados nos solos do estuário do Rio Botafogo;
- 5.6 O presente estudo pode identificar de 3 grupos de estuários na área de estudo: Grupo 1 e 2 onde encontram-se os estuários não poluído por metais (Canal Santa Cruz, Timbó e Barra de Mamanguape) e Grupo 3 onde encontra-se o estuário B que está severamente poluído por metais pesados.

## 6. REFERÊNCIAS

- ABDEL-BAKI, A. S.; DKHIL, M. A.; AL-QURAIHY, S. Bioaccumulation of some heavy metals in tilapia fish relevant to their concentration in water and sediment of Wadi Hanifah, Saudi Arabia. **African Journal of Biotechnology**. n. 10, p. 2541-2547, 2011.
- ANDRADES-FILHO, C. O.; ROSSETTI, D. F.; BEZERRA, F. H. R.; MEDEIROS, W. E.; VALERIANO, M. M.; CREMON, E. H.; OLIVEIRA, R. G. Mapping Neogene and Quaternary sedimentary deposits in northeastern Brazil by integrating geophysics, remote sensing and geological field data. **Journal of South American Earth Sciences**. 56: 316-327, 2014.
- ANDRADE, R. A.; SANDERS, C. J.; BOAVENTURA, G.; PATCHINEELAM, S. R. Pyritization of trace metals in mangrove sediments. **Environ Earth Sci**. 67: 1757–1762, 2012.
- APAC (Agência Pernambucana de Águas e Clima). BOLETIM DE INFORMAÇÕES CLIMÁTICAS. Recife, 2014.
- AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Levantamento de cargas de dispersão de mercúrio do Rio Mercúrio do Rio Botafogo, em Recife. CETESB, 1984.
- AGENCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE - CPRH. Diagnóstico Socioambiental do Litoral Norte de Pernambuco. Recife: 2003.
- AGENCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE – CPRH. Instrução Normativa CPRH N° 007/2014.
- AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. Estudo de mercúrio nas águas e estuário do rio Botafogo-Pernambuco: fase 1- Estudo preliminar. Recife: **CETESB**, 1981.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1990.
- ALMEIDA JÚNIOR, A. B. **Teores naturais e valores de referencia de qualidade para metais pesados em solos do Estado da Paraíba**. Tese (Doutorado em Ciências do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco. Recife, 2014.
- ALMEIDA, B. **Métodos alternativos de determinação de parâmetros físicos do solo e uso de condicionadores químicos no estudo da qualidade do solo**. 104 f. Tese (Doutorado em Agronomia)- Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.
- AMIN, B.; ISMAIL, A.; ARSHAD, A.; YAP, C.K.; KAMARUDIN, M.S. Anthropogenic impacts on heavy metal concentrations in the coastal sediments of Dumai, Indonesia. **Environ Monit Assess**. v. 148, n. 1-4, p. 291–305, 2009.
- ARMID, A; SHINJO, R; ZAENI, A; SANI, A; RUSLAN, R. The distribution of heavy metals including Pb, Cd and Cr in Kendari Bay surficial sediments. **Marine Pollution Bulletin**. 84: 373–378, 2014.
- VILA-PÉREZ, P.; BALCÁZAR, M.; ZARAZÚA-ORTEGA, G.; BARCELÓ-QUINTAL, I.; DIAZ-DELGADO, C. Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir. **Sci. Total Environ**. v. 234, p. 185–96, 1999.

AZEVEDO, G. R. P. A. A. C.; CUADROS, J.; SOUZA JUNIOR, V. S.; FURQUIM, S. A. C.; KIYOHARA, P. K.; VIDAL-TORRADO, P. Transformation of Kaolinite into Smectite and Iron-Illite in Brazilian Mangrove Soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 78: 655–672, 2014.

BANCO NACIONAL DE DADOS OCEANOGRÁFICOS (BNDO). Disponível em: <http://www.mar.mil.br/dhn/chm/box-previsao-mare/tabuas/>. Acessado em 29 de maio de 2015.

BARBOSA, J. A.; NEUMANN, V. H.; FILHO, M. L.; SOUZA, E. M.; MORAES, M. A. Estratigrafia da faixa costeira Recife-Natal (bacia da Paraíba e plataforma de Natal), NE Brasil. **Estudos Geológicos**. v. 17 (2), 2007.

BARRETO, A. M. F.; SUGUIO, K.; BEZERRA, F. H. R. Geologia e Geomorfologia do Quaternário Costeiro do Estado do Rio Grande do Norte. **Geol. USP Sér. Cient. (Revista do Instituto de Geociências – USP)**. São Paulo, v. 4, n. 2, p. 1-12, outubro 2004.

BASTAMI, K. D.; BAGHERI, H.; KHEIRABADI, V.; ZAFERANI, G. G.; TEYMORI, M. B.; HAMZEHPOOR, A.; SOLTANI, F.; HAGHPARAST, S.; HARAMI, S. R. M.; GHORGHANI, N. F.; GANJI, S. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments along southeast coast of the Caspian Sea. **Marine Pollution Bulletin**. 81: 262–267, 2014.

BAYEN, S. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: A review. **Environment International**. 48: 84–101, 2012.

BERRÊDO, J. F.; COSTA, M. L.; VILHENA, M. P. S. P.; SANTOS, J. T. Mineralogia e geoquímica de sedimentos de manguezais da costa amazônica: o exemplo do estuário do rio Marapanim (Pará). **Revista Brasileira de Geociências**. 38(1): 24-35, março de 2008.

BIONDI, C. M. **Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco**. Tese apresentada à Universidade Federal Rural de Pernambuco. RECIFE-PE, 2010.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C.W. A.; FABRICIO NETA, A. B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni E Co em solos de referência de Pernambuco. **R. Bras. Ci. Solo**, 35, P. 1057-1066, 2011.

BLOOMFIELD, C. The translocation of metals in soils, in *The Chemistry of Soil Processes*, Greenland, D. J. and Hayes, M. H. B., Eds., John Wiley & Sons, New York, , 463, 1981.

BODIN, N.; N’GOM-KÂ, R. KÂ, S.; THIAW, O. T.; MORAIS, L. T.; LOC’H, L. ; E. ROZUEL-CHARTIER D. AUGER, J.-F. Chiffolleau. Assessment of trace metal contamination in mangrove ecosystems from Senegal, West Africa. **Chemosphere**. 90: 150–157, 2013.

BOUYOUCOS, G. J. The hydrometer method improved for the mechanical analysis of soil. **Soil Science**. v., n. 23, p. 343-353, 1927.

BORDON, I. C. A. C.; SARKIS J. E. S.; GOBBATO, G. M.; HORTELLANIA, M. A.; PEIXOTO, C. M. Metal Concentration in Sediments from the Santos Estuarine System: a Recent Assessment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. Vol. 22, No. 10, 1858-1865, 2011.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**. 277, 1–18, 2004.

BREDA, M.; COX, M. E. Trace metal occurrence and distribution in sediments and mangroves, Pumicestone region, southeast Queensland, Australia. **Environment International**, v. 28, p. 433-449, 2002.

BRULAND, K. W.; LOHAN, M. C. Controls of trace metals in seawater Treatise on Geochemistry. 6, pp. 40–47, 2003.

BURUAEM, L. M.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E.; COSTA-LOTUFO, L. V.; ABESSA, D. M. S. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. 64: 479–488, 2012.

BURTON, G. A. Sediment quality criteria in use around the world. **Limnology**. 3: 65-75, 2002.

BUCHMAN, M. F. NOAA Screening Quick Reference Tables. Seattle, NOAA HAZMAT, Coastal Protection and Restoration Division, Report 99-1., 12 p, 1999.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. **Campinas: Instituto Agronômico**, 2009.

CANÇADO, R. D. Iron overload and iron chelation in sickle cell disease. **Rev. bras. hematol. hemoter**. 29(3): 316-326, 2007.

CARMO, D. L.; SILVA, C. A. Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**. v. 36, n. 4, p. 1211-1220, 2012.

CAVALCANTI, A. D. Monitoramento da contaminação por elementos traços em ostras comercializadas em Recife, Pernambuco, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**. v. 19, n. 5, 2003.

CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS-CPTEC/INPE. Disponível em: [www.clima1.cptec.inpe.br/estacoes/](http://www.clima1.cptec.inpe.br/estacoes/). Acessado em abril em 2015.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. DOROTHY C.P.CASARINI et al., São Paulo: CETESB, (Série Relatórios Ambientais). 2001. 73p.

CLARK, G. M. ; MARET, T. R. Organochlorine compounds and trace elements in fish tissue and bed sediments in the lower Snake River basin, Idaho and Oregon. US Geological, Reston, Virginia, U.S.A. **Water Resources Investigations Report** 35p., 98 - 4103, 1998.

CLARK, M. W.; MCCONCHIE, D.; LEWIS, D. W.; SAENGER, P. Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: a geochemical model. **Chemical Geology**. 149: 147–171, 1998.

CHAKRABORTY, P.; BABU, P. V. R.; SARMA, V. V. A study of lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal sediments. **Chemical Geology**. v. 294-295, p. 217-225, 2012.

CHAKRABORTY, P.; RAMTEKE, D.; CHAKRABORTY, B. S.; NATH, N. Changes in metal contamination levels in estuarine sediments around India – An assessment. **Marine Pollution Bulletin**. 78: 15–25, 2014.

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y.; ADRIAN, D. C. Background concentrations of elements in soils of China. **Water Air Soil Pollution**. p. 699-712, 1991.

CHENG, W. H.; YAP, C. K. Potential human health risks from toxic metals via mangrove snail consumption and their ecological risk assessments in the habitat sediment from Peninsular Malaysia. **Chemosphere**. 135: 156–165, 2015.

CHIBUNDA, R. T.; PEREKA, A. E.; TUNGARAZA, C. Effects of sediment contamination by artisanal gold mining on *Chironomus riparius* in Mabubi River, Tanzania. **Physics and Chem. Earth**. v. 33, p. 738–743, 2008.

CHOUERI, R. B.; CESAR, A.; ABESSA, D. M. S.; TORRES, R. J.; MORAIS, R. D.; RIBA, I.; PEREIRA, C. D. S.; NASCIMENTO, M. R. L.; MOZETO, A. A.; DelVallsa, T. A. Development of site-specific sediment quality guidelines for North and South Atlantic littoral zones: Comparison against national and international sediment quality benchmarks. **Journal of Hazardous Materials**. 170: 320–331, 2009.

COELHO, J. P.; PEREIRA, M. E.; DUARTE, A.; PARDAL, M. A. Macroalgae response to a mercury contamination gradient in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). **Estuar. Coast. Shelf Sci**. v. 65, p. 492–500, 2005.

COELHO, J. P.; ROSA, M.; PEREIRA, E.; DUARTE, A.; PARDAL, M. A. Pattern and annual rates of *Scrobicularia plana* mercury bioaccumulation in a human induced mercury gradient (Ria de Aveiro, Portugal). **Estuar. Coast. Shelf Sci**. v. 69, p. 629–635, 2006.

COELHO, J. P.; REIS, A. T.; VENTURA, S.; PEREIRA, M. E.; DUARTE, A. C.; PARDAL, M. A. Pattern and pathways for mercury lifespan bioaccumulation in *Carcinus maenas*. **Mar. Pollut. Bull.** v. 56, p. 1104–1110, 2008.

COELHO, J. P.; MIEIRO, C. L.; PEREIRA, M. E.; DUARTE, A.; PARDAL, M. A. Mercury biomagnification in a contaminated estuary food web: Effects of age and trophic position using stable isotope analyses. **Marine Pollution Bulletin**. v. 69, p. 110–115, 2013.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009.

DELVALLS, T. A. Development of site-specific sediment quality guidelines for North and South Atlantic littoral zones: comparison against national and international sediment quality benchmarks. **Journal of Hazardous Materials**. v. 170, p. 320-331, 2009.

DEFEW; A. L. H; MAIR A. J. M, GUZMAN, H. M. An assessment of metal contamination in mangrove sediments and leaves from Punta Mala Bay, Pacific Panama. **Marine Pollution Bulletin**. 50: 547–552. 2005.

DRAGOVIC´, S.; MIHAILOVIC´, N.; GAJIC, B. Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. **Chemosphere**. n. 72, p. 491–495, 2008.

**Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA)**. Disponível em: <http://www.uep.cnps.embrapa.br/solos/index.php?link=pe#>. Acesso em março de 2015.

EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro: **Embrapa**, 3º ed. 2013.



- FAGNANI, E.; GUIMARAES, J. R.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. Sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce. *Quím. Nova*. v. 34, n. 9, p. 1618-1628, 2011.
- FARIAS, L. A.; SANTOS, N. R.; FAVARO, D. I. T.; BRAGA, E. S. Mercúrio total em cabelo de crianças de uma população costeira, Cananéia, São Paulo, Brasil. *Cad. Saúde Pública*. Rio de Janeiro, vol.24, n.10, 2249-2256. 2008.
- FERNANDES, C.; FONTAINHAS-FERNANDES, A.; PEIXOTO, F.; SALGADO, M. A. Bioaccumulation of heavy metals in *Liza saliens* from the Esomriz-Paramos coastal lagoon, Portugal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v. 66, p. 426-431, 2007.
- FERNANDES, M. C.; NAYAK, G. N.; PANDE, A.; VOLVOIKAR, S. P.; DESSAI, D. R. G. Depositional environment of mudflats and mangroves and bioavailability of selected metals within mudflats in a tropical estuary. *Environmental Earth Sciences*. v. 72, p. 1861–1875, 2014.
- FERNÁNDEZ-CADENA, J. C.; ANDRADE, S.; SILVA-COELLO, C. L.; DE LA IGLESIA, R. Heavy metal concentration in mangrove surface sediments from the north-west coast of South America. *Marine Pollution Bulletin*. 82: 221–226, 2014.
- FONSECA, E. F.; BAPTISTA NETO, J. A.; SILVA, C. G. Heavy metal accumulation in mangrove sediments surrounding a large waste reservoir of a local metallurgical plant, Sepetiba Bay, SE, Brazil. *Environmental Earth Sciences*. 70: 643–650, 2013.
- FONSECA, E. M.; BAPTISTA NETO, J. A.; PEREIRA, M. P. S.; SILVA, C. G.; ARANTES JUNIOR, J. D. Study of pollutant distribution in the Guaxindiba Estuarine System – SE, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. 82: 45–54, 2014.
- FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. *Geoderma*. v. 142, p. 36-46, nov. 2007a.
- FERREIRA, T. O.; VIDAL-TORRADO, P.; OTERO, X. L.; Macías, F. Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. *Catena*, v. 70, p. 79-91, 2007b.
- FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L.; SOUZA JUNIOR, V. S.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F.; FIRME, L. P. Spatial patterns of soil attributes and components in a mangrove system in Southeast Brazil (São Paulo). *J Soils Sediments*. v. 10, p. 995–1006, 2010.
- FROELICH, P. N.; KLINKHAMMER, G. P.; BENDER, M. L.; LURDITKE, N. A.; HEATH, G. R.; CULLEN, D.; DAUPHIN, P.; HAMMOND, D.; HARTMAN, B.; MAYNARD, V. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial atlantic: suboxic diagenesis. *Geoquímica ed cosmoquímica Acta*. v. 43, p. 1075-1090, 1978.
- FU, J.; ZHAO, C.; LIU, Y. L. C.; KYZAS, G. Z.; LUO, Y.; ZHAO, D.; AN, S.; ZHU, H. Heavy metals in surface sediments of the Jialu River, China: Their relations to environmental factors. *Journal of Hazardous Materials*. v. 270, n. 15, p. 102-109, abr. 2014.
- GIRI, C.; OCHIENG, E.; TIESZEN, L.L.; ZHU, Z.; SINGH, A.; LOVELAND, T. Status and distribution of mangrove forests of the world using earth observation satellite data. *Glob Ecol Biogeogr*. 20:154–9, 2011.

GOLDIN, A. Reassessing the use of loss-on-ignition for estimating organic matter content in noncalcareous soils. **Commun. Soil Sci. Plant. Anal.** v. 18, p. 1111-1116, 1987.

HATJE, V., BARROS, F. C. R., FIGUEIREDO, D. G., SANTOS, V. L. C. S., Trace metal contamination and benthic assemblages in Subaé estuarine system, Brazil. **Marine Pollution Bulletin.** 52: 969–977, 2006.

HATJE, V.; BARROS, F. Overview of the 20th century impact of trace metal contamination in the estuaries of Todos os Santos Bay: Past, present and future scenarios. **Marine Pollution Bulletin.** 64: 2603–2614, 2012.

HUERTA-DÍAZ, M. A.; MORSE, J. W. A quantitative method for determination of trace metals in anoxic marine sediments. **Marine Chemistry.** v. 29, p. 119-144, 1990.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais renováveis. Macro diagnóstico da zona costeira e marinha do Brasil-Brasília. **MMA**, 2p, 2008.

Instituto Chico Mendes - ICMBio. Plano de manejo: Área de Proteção Ambiental da Barra do Rio Mamanguape. Brasília, 2014. Disponível em: [http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/docs-planos-de-manejo/apa\\_arie\\_manguezais\\_mamanguape2014.pdf](http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/docs-planos-de-manejo/apa_arie_manguezais_mamanguape2014.pdf). Acessado em 2015.

JAIN, C.; MALIK, D.; YADAV, R. Metal fractionation study on bed sediments of Lake Nainital, Uttaranchal, India. **Environ Monit Assess** , v. 130, p. 129–39, 2007.

JIANG, X.; TENG, T.; XU, W.; LIU, X. Distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments in the Yellow Sea. **Marine Pollution Bulletin.** 83: 366–375, 2014.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 413p, 2001.

KJERFVE, B.; LACERDA, L. A. Mangroves of Brazil. In: LACERDA, L.D. (org.). **Conservation and Sustainable Utilization of Mangrove Forests in Latin America and Africa Regions (Part I)**. Okinawa: ITTO/ISME, p 245-272, 1993.

KRISTENSEN, E.; BOUILLON, S.; DITTMAR, T.; MARCHAND, C. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. **Aquatic Botany.** 89 201–219, 2008.

KOMOROSKE, L. M.; LEWISON, R. L.; SEMINOFF, J. A.; DEUSTCHMAN, D. D.; DEHEYN, D. D. Trace metals in an urbanized estuarine sea turtle food web in San Diego Bay, CA. **Science of the Total Environment.** 417-418 108–116, 2012.

LACERDA, L. D. **Mangrove ecosystems. Function and management.** Berlin: Springer, 2002.

LACERDA, L. D. E MARINS, R. V. Geoquímica de Sedimentos e o Monitoramento de Metais na Plataforma Continental Nordeste Oriental do Brasil. **Geochem. Brasil.** 20(1) 120-132, 2006.

LENZ, C.; BEHRENDTS, T.; JILBERT, T.; SILVEIRA, M.; SLOMP, C. P. Redox-dependent changes in manganese speciation in Baltic Sea sediments from the Holocene Thermal Maximum: An EXAFS, XANES and LA-ICP-MS study. **Chemical Geology.** 370, 49–57, 2014.

LEWIS, M.; PRYOR, R.; WILKING, L. Fate and effects of anthropogenic chemicals in mangrove ecosystems: A Review. **Environmental Pollution**. v. 159, p. 2328 – 2346, 2011.

LIMA, A. C. G.; MOTTA, M.; SILVA, V. L.; SILVA, M. C.; FERREIRA, J. M. Monitoramento da qualidade e avaliação da contaminação por mercúrio na água e sedimentos do rio Botafogo, PE, Brasil. **Ambi-agua**. Taubaté, v. 4, n. 2, p. 156-171, 2009.

LIN, C.; HE, M.; ZHOU, Y; GUO, W.; YANG, Z. Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediment of the Second Songhua River, China. **Environ. Monit. Assess.** v.137, p. 329–420, 2008.

LIRA, L.; MESQUITA, B; MARIA, M; SOUZA, S.; LEITE, C. A.; LEITE, A. P. A.; FARIAS, A. F.; GALVÃO, C. Diagnóstico socioeconômico da pesca artesanal do litoral de Pernambuco: Área Norte. Instituto Oceanário de Pernambuco Recife – PE. Departamento de Pesca e Aquicultura da UFRPE, v.2, 2010.

LIU, J.; HAO, W. U.; FENG, J.; LI, Z.; LIN, G. Heavy metal contamination and ecological risk assessments in the sediments and zoobenthos of selected mangrove ecosystems, South China. **Catena**. v. 119, p. 136-142, 2014.

LIU, G.; CAI, Y.; KALLA, P.; SCHEIDT, D.; RICHARDS, J.; SCINTO, L. J.; GAISER, E.; APPLEBY, C. Mercury mass budget estimates and cycling seasonality in the Florida Everglades. **Environ. Sci. Technol** . v. 42, p. 1954-1960, 2008.

LIU, W. X.; LIA, X. D.; SHENA, Z. G.; WANGA, D. C., ; WAIA, O. W. H.; LIA, Y. S. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. **Environmental Pollution**. 121; 377–388, 2003.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; SMITH, S. L. CALDER, F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environ. Manag.** v. 19:81–97, 1995.

LONG, E.R.; FIELD, L.J.; MACDONALD, D.D. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. **Environ. Toxicol. Chem.** v. 17:714–27, 1998.

MACDONALD, D.D, INGERSOLL C, BERGER T. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. **Arch Environ Contam Toxicol**. v. 39:20–31, 2000

MARCHAND, C.; LALLIER-VERGÈS, E.; BALTZER, F.; ALBERIC, P.; COSSA, D.; BAILLIF, P. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. **Marine Chemistry**. 98: 1 – 17, 2006.

MARCHAND, C.; ALLENBACH, M.; LALLIER-VERGÈS, E. Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New Caledonia). **Geoderma**, v. 160, p. 444-456, 2011.

MARINS, R. V.; FILHO, F. J. P.; MAIA, S. R. R.; LACERDA, L. D.; MARQUES, W. S. Distribuição de Mercúrio Total como Indicador de Poluição Urbana e Industrial na Costa Brasileira. **Quim. Nova**. v. 27, n. 5, p. 763-770, 2004.

MARQUES, J. S. J.; RANGEL, T. P.; BRITO, F. P.; ALMEIDA, M. G.; SALOMÃO, M. S. M. B.; GOBO, A. A. R.; SOUZA-SANTOS, L. P.; ARAÚJO-CASTRO, C. M. V.; COSTA, M. F.; REZENDE, C. E. Metal Geochemistry in Sediments of the Industrial Complex Port of Suape, PE – Brazil. **Journal of Integrated Coastal Zone Management**. 11(4): 379-387, 2011.

MELO, E. V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa-MG: SNCS. 2v, p. 250, 2009.

MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, v. 23, n. 4, 2000.

MÜLLER G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. **Umschau**, v. 79, p. 778–83, 1979.

MUÑOZ-BARBOSA, A.; GUTIÉRREZ-GALINDO, E.A.; DAESSLÉ, L.W.; OROZCO-BORBÓN, M.V.; SEGOVIA-ZAVALA, J.A. Relationship between metal enrichments and a biological adverse effects index in sediments from Todos Santos Bay, northwest coast of Baja California, México. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 405–409, 2012.

NATH, B.; BIRCH, G.; CHAUDHURI, P. Trace metal biogeochemistry in mangrove ecosystems: A comparative assessment of acidified (by acid sulfate soils) and non-acidified sites. *Science of the Total Environment*. 463–464: 667–674, 2013.

NATESAN, U.; KUMAR, M. M.; DEEPTHI, K. Mangrove sediments a sink for heavy metals? An assessment of Muthupet mangroves of Tamil Nadu, southeast coast of India. **Environmental Earth Sciences**. 72:1255–1270, 2014.

NILIN, J.; MOREIRA, L. B.; AGUIAR, J. E.; MARINS, R.; ABESSA, D. M. S.; LOTUFO, T. M. C.; COSTA-LOTUFO, L. V. Sediment quality assessment in a tropical estuary: The case of Ceará River, Northeastern Brazil. **Marine Environmental Research**, 91: 89-96, 2013.

NUNES, F. C.; SILVA, E. F.; VILAS BOAS, G. S. Grupo Barreiras: Características, Gênese e Evidências de Neotectonismo. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento** 194. Rio de Janeiro, RJ; dezembro 2011.

OLIVEIRA, D. C. M.; CORREIA, R. R. S.; MARINHO, C. C.; GUIMARÃES, J. R. D. Mercury methylation in sediments of a Brazilian mangrove under different vegetation covers and salinities. **Chemosphere**. 127: 214–221, 2015.

OLIVEIRA D. D.; SOUZA-SANTOS, L. P.; SILVA, H. K. P.; MACEDO, S. J. Toxicity of sediments from a mangrove forest patch in an urban area in Pernambuco (Brazil). **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 104, p. 373–378, 2014.

OLIVEIRA, T.S.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L. M.; HORN, A. Relationship between magnetization and trace elements of Brazilian soils from different parent materials. **Soil Science**. v.165, p.825-834, 2000.

OLIVEIRA, M. L. J.; VIDAL-TORRADO, P. Mercúrio total em solos de manguezais da baixada santista e ilha do cardoso, estado de São Paulo. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 519-524, 2007.

OTERO, X. L.; FERREIRA, T.O.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananeia-Brazil). **Applied Geochemistry**. v. 21, p. 2171–2186, 2006.

PINHEIRO, M. A. A.; TOLEDO, T. R. Malformation in the crab *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Brachyura, Ocypodidae), in São Vicente, state of São Paulo, Brazil. **Revista CEPSUL - Biodiversidade e Conservação Marinha**. v. 1, n. 1, p. 61-65, 2010.

PONNAMPERUMA, F. N. The chemistry of submerged soils advances in agronomy. **Advances in Agronomy**. v. 24, 1972.

PRADA-GAMERO R. M.; VIDAL-TORRADO, P.; FERREIRA, T. O. Mineralogia e Físico-Química dos Solos de Mangue do Rio Iriri no Canal de Bertioga (Santos, SP). **R. Bras. Ci. Solo**. 28:233-243, 2004.

PRAVEENA, S.; AHMED, A.; RADOJEVIC, M.; ABDULLAH, M.; ARIS, A. Factor-cluster analysis and enrichment study of mangrove sediments—an example from Mengkabong Sabah. **Malays J Anal Sci**. v. 2, p. 421–30, 2007.

REITERMAJER, D.; CELINO, J. J.; QUEIROZ, A. F. S. Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Sauípe River Estuary, north seashore of the Bahia State, Brazil. **Microchemical Journal**. 99: 400–405, 2011.

SHAH, H. M.; IQBAL, W.; SHAHEEN, N.; KHAN, N.; CHOUDHARY, M.A.; AKHTER, G. Assessment of background levels of trace metals in water and soil from a remote region of Himalaya. **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 184, p. 1243–1252, 2012.

SANDILYAN, S.; KATHIRESAN, K. Decline of mangroves e A threat of heavy metal poisoning in Asia. **Ocean & Coastal Management**. 102:161e168, 2014

SANY, S. B. T.; SALLEH, A.; REZAYI, M.; SAADATI, N.; NARIMANY, L.; TEHRANI, G. M. Distribution and Contamination of Heavy Metal in the Coastal Sediments of Port Klang, Selangor, Malaysia. **Water Air Soil Pollut**. 224:1476, 2013.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Avaliação e Ações prioritárias para à Conservação da Biodiversidade da zona costeira e marinha**. São Paulo: USP / IO, 1999.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar**. São Paulo: Caribbean Ecological Research, 1995.

SCHULZ, H. D. Redox Measurements in Marine Sediments. In: SCURING, J.; SHULZ, H. D. FISCHER, W. R.; BÖTTCHER, J.; DUIJNISVELD, W. H. M. (org.). **Redox: Fundamentals Processes and Applications**. Berlin: Springer, p. 235-246, 2000.

SILVA, A. F.; LIMA, G. R. S.; ALVES, J. C.; SANTOS, S. H.; GARCIA, C. A. B.; ALVES, J. P. H.; ARAUJO, R. G. O.; PASSOS, E. A. Evaluation of trace metal levels in surface sediments of the Sergipe River Hydrographic Basin, Northeast Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.** vol.23, n.9, pp. 1669-1679, 2012.

SILVA, C. A. R.; LACERDA, L. D.; REZENDE C. E. Metals reservoir in a red mangrove. **Biotropica**, v. 22, n. 4, p. 339-345, 1990.

SILVA, H. K. P.; MACEDO, S. J.; BRAYNER, F. M. M. Avaliação das concentrações de metais traço nos sedimentos do Parque dos Manguezais, Região Metropolitana do Recife (RMR), Pernambuco, Brasil. **Tropical Oceanography**. Recife, v. 38, n. 2, p. 174-180, 2010.

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; Comparison of USEPA digestion methods to heavy metals in soil samples. **Environ Monit Assess**. 186: 47–53, 2014.

SHI, J.; CARMAN, C. M. I.; ZHANG, G.; JIANG, G.; LI, X. Mercury profiles in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area of South China. **Environmental Pollution**. 158:1974–1979, 2010.

SOETAERT, K.; HOFMANN, A. F.; MIDDELBURG, J. J.; MEYSMAN, F. J. R.; GREENWOOD, J. Reprint of the effect of biogeochemical processes on pH. **Mar. Chem**, v. 106, p. 380–401, 2007.

SONG, Y.; CHOI, M. S.; LEE, J. Y.; JANG, D. G. Regional background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea. **Science of the Total Environment**. 2014.

SOUZA JÚNIOR, V. S.; RIBEIRO, M. R.; OLIVEIRA, L. B. Caracterização e Classificação de Solos Tiomórficos da Várzea do Rio Coruripe, NO ESTADO DE ALAGOAS. **R. Bras. Ci. Solo**. 25:977-986, 2001.

SOUZA-JUNIOR, V. S.; VIDAL-TORRADO, P.; TESSLER, M.G.; PESSEDA, L. C. R.; FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L.; MACAÍAS, F. Evolução quaternária, distribuição de partículas nos solos e ambientes de sedimentação em manguezais do estado de São Paulo. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**. v. 31, n. 4, p. 753-769, 2007.

STOCKDALE, A.; DAVISON, W.; HAOZHANG; HAMILTON-TAYLOR, J. The association of cobalt with iron and manganese (oxyhydr) oxides in marine sediment. **Aquatic Geochemistry**. 16, pp. 575-585, 2010.

SWANNER, E. D.; PLANAVSKY, N. J.; LALONDE, S. V.; ROBBINS, D. L. J.; BEKKER, A.; ROUXEL, O. J.; SAITO, M. A.; KAPPLER, A.; MOJZSIS, S. J.; KURT, O. Konhauser. Cobalt and marine redox evolution. **Earth and Planetary Science Letters**. v. 390, p. 253–263, 2014.

TAKEUCKI, T.; ETO, K. The pathology of Minamata disease: a tragic story of water pollution. **Kyushu: Kyushu University Press**, 1999.

TAM, N. F. Y.; WONG, Y. S. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. **Environmental Pollution**. v. 110, n. 2, p. 195-205, 2000.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição humana a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo baiano. **Química nova**, v. 15, n. 2, p. 147-152, 1992.

TAKAHASHI, Y.; MANCEAU, A.; GEOFFROY, N.; MARCUS, M.A.; USUI, A. Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides. **Geochim. Cosmochim. Acta**. 71, 984–1008, 2007.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, p. 844-855, 1979.

TOMLINSON, D.; WILSON, J.; HARRIS, C.; JEFFREY, D. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. **Helgoländer Meeresun.** 33:566–75, 1980.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils . 1998. Revision 1 Feb 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: fev. 2014.

USMAN, A. R. A.; ALKREDAA, R. S.; AL-WABEL, M. I. Heavy metal contamination in sediments and mangroves from the coast of red sea: *Avicennia marina* as potential metal bioaccumulator. **Ecotoxicology and Environmental Safety.** v.97, p. 263-270, 2013.

VANNUCCI, M. What is so special about mangroves?. **Braz. J. Biol.** 61 (4), pp. 599–603, 2001.

WEBER, J. Biogeochemical processes and role of heavy metals in the soil environment. **Geoderma.** v. 122, p. 105-107, 2004.

WU, F. C.; QING, H. R.; WAN, G. J.; TANG, D. G.; HUANG, R. G.; CAI, Y.R. Geochemistry of  $\text{HCO}_3^-$  at the sediment-water interface of lakes from the southwestern Chinese plateau. **Water, Air and Soil Pollution.** v. 99, p. 381–389, 1997.

WU, G.; SHANG, J.; PAN, L.; WANG, Z. Heavy metals in surface sediments from nine estuaries along the coast of Bohai Bay, Northern China. **Marine Pollution Bulletin.** 82 194–200, 2014.

YAN, Z.; TANG, D. Changes in suspended sediments associated with 2004 Indian Ocean tsunami. **Adv. Space Res.** 43:89–95, 2009.

ZAHRA, A.; HASHMI M. Z.; MALIK, R. N.; AHMED, Z. Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah—Feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan. **Science of the Total Environment.** v. 470–471, p. 925–933, 2014.

ZHANG, H.; SHAN B. Historical records of heavy metal accumulation in sediments and the relationship with agricultural intensification in the Yangtze–Huaihe region, China. **Sci Total Environ.** 399:113–20, 2008.

## 7. ANEXOS



7.1-Vegetação predominante e local de Amostragem.



7.2- Coleta das amostras não deformada.



7.3- Procedimento de amostragem.



7. 4- Segmentação das amostras no laboratório.



7. 5- Leitura de Eh e pH em campo.



7.6- Evidências da formação barreiras no estuário do rio Timbó.