

Metais pesados em solos de Ecossistema Manguezal. ⁽¹⁾

Samir Dultra Abdalla ⁽²⁾; Jorge Antonio Gonzaga Santos ⁽³⁾; Marcela Rebouças Bomfim ⁽⁴⁾; Diego Campana Loureiro ⁽⁵⁾; Rogério Novaes de Souza ⁽⁶⁾; Vanessa Ribeiro dos Reis ⁽⁷⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do CNPq. ⁽²⁾ Graduando em Engenharia Florestal; Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas – BA, samirabdalla@gmail.com; ⁽³⁾ Professor Associado, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia; ⁽⁴⁾ Doutorado em Geologia Ambiental; Universidade Federal da Bahia; Salvador-BA; ⁽⁵⁾ Bolsista Pós-Doutorado, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia; ⁽⁶⁾ Graduando em Agronomia; Universidade Federal do Recôncavo da Bahia; ⁽⁷⁾ Graduanda em Biologia; Universidade Federal da Bahia.

RESUMO: Através de análise multivariada, este estudo objetivou avaliar os parâmetros de interações químicas com os metais pesados e determinar o nível de contaminação do solo de ecossistema manguezal. A área do estudo localiza-se na Bacia do Rio Subaé, município de São Francisco do Conde - BA. Foram marcados 33 pontos de amostragem distribuídos em uma grade regular, dividida em três subáreas: FM (Franja do manguezal), AC (Área central) área com supressão de vegetação e FI (Franja interna). Foram realizadas análise estatística descritiva e de componentes principais (ACP) para as variáveis químicas do solo (pH em campo, pH em H₂O, pH em KCl, Al, P, Corg, Pb, Mn, Zn, Fe, Cd). O Corg e o pH foram as variáveis com maior coeficiente de correlação com o primeiro componente principal, caracterizando o componente químico do solo. As variáveis que mais influenciaram o segundo componente principal foram os metais Mn, Fe e Pb. A ACP mostrou que a margem do rio aumenta os teores de Fe e Mn do solo e à medida que os pontos amostrados se distanciam da margem do rio há aumento do teor de Corg e Pb do solo. As concentrações de Pb, Cd e Zn do solo encontradas para as três áreas sugerem contaminação por estes metais, com valores acima dos padrões de qualidade.

Termos de indexação: Contaminação, chumbo, cádmio, toxicidade.

INTRODUÇÃO

Os metais pesados são precípuos contaminantes diretos em ecossistemas estuarinos caracterizados pela não biodegradabilidade e potencial toxicidade (Oliveira & Marins, 2011; Boa Ventura *et al.*, 2011) considerados assim, poluentes conservativos, pois quando adsorvidos ao solo, podem persistir durante todo ciclo ecológico afetando toda biota (Onofre *et al.*, 2007; MacFarlen & Burchett, 2001).

A exploração madeireira, construções de portos, ocupações urbanas, lançamento de efluentes industriais, domésticos e disposição de resíduos sólidos (lixões) são fontes pontuais e em alguns casos difusas de metais pesados para o ambiente

(Ramos, 2002; Vidal-Torrado *et al.* 2005). Estas atividades antropogênicas, afetam a variabilidade natural dos metais nos manguezais, aumentando o acúmulo dos metais pesados, poluentes diretos, afetando significativamente o processo de imobilização destes no ambiente (Vannucci, 2002, Coung *et al.*, 2005).

Sendo o Manguezal área de grande importância ecológica, econômica e social, o conhecimento dos teores de metais pesados faz-se necessário para monitoramento e controle (Oliveira & Marins, 2011), assim como o conhecimento dos fatores que possam influir na mobilidade e biodisponibilidade fornecendo subsídios para determinar níveis de toxicidade (Araújo & Sobrinho, 2000).

O objetivo deste estudo foi através de Análise Multivariada avaliar os parâmetros de interações químicas com os metais traço e determinar o nível de contaminação da área estudada.

MATERIAL E MÉTODOS

A área de Manguezal está localizada entre a latitude 12° 37'45"S e longitude 38°40'50"W, na Bacia do Rio Subaé, município de São Francisco do Conde - BA.

Foram marcados 33 pontos de amostragem distribuídos em Grade Regular, sendo as amostras coletadas na profundidade de 0 a 20 cm. A área foi dividida em três subáreas: FM (Franja do manguezal), AC (Área central) área com supressão de vegetação e FI (Faixa interna).

Após coleta, as amostras foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e trituradas em moinho tipo Willey, obtendo-se a TFSA. Análises físicas e químicas foram realizadas nas amostras, seguindo métodos da EMBRAPA (1997) e Van Raij *et al.* (2001). As análises para metais pesados seguiram método USEPA 3050B (van Raij *et al.*, 2001) e em seguida determinados por espectrometria de absorção atômica.

Inicialmente foi feita a análise estatística descritiva dos dados através do software XLSTAT 7.5 (ADINSOFT, 2004). A análise de componentes principais (ACP) foram realizadas para as variáveis químicas do solo (pH em campo, pH em H₂O e KCl,

Al, P, Corg, Pb, Mn, Zn, Fe, Cd), utilizando o programa ADE-4 (THIOULOUSE *et al.*, 1997). Através das ACP'S, foram construídos gráficos bidimensionais utilizando os dois primeiros componentes principais, referentes aos círculos de correlações entre os autovetores das variáveis e os diagramas de ordenação dos tratamentos, com o intuito de auxiliar a interpretação dos resultados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estatística Descritiva

Na Tabela 1 são apresentados os dados da análise química e dos metais pesados do solo sob diferentes áreas de manguezal. As concentrações de Pb nas três áreas foram superiores aos limites de qualidade (17 mg Kg^{-1}) e superiores aos limites de prevenção (72 mg Kg^{-1}) nas áreas AC e FI. Já para o Zn, os valores foram maiores que os limites de qualidade (60 mg Kg^{-1}) e menores que os de prevenção (300 mg Kg^{-1}). Os resultados para Cd não apresentaram diferenças entre as três áreas, porém, seus teores foram superiores aos limites de qualidade ($<0,5 \text{ mg Kg}^{-1}$) e prevenção ($1,3 \text{ mg kg}^{-1}$), segundo valores de referência da CETESB (2005).

As concentrações de Pb e Cd das áreas estudadas foram mais baixas do que as encontradas por Santos (2002) em estudo de diagnóstico e monitoramento ambiental para regiões de manguezal. Os resultados mostram que a concentração de Pb foi menor na FM, evidenciando que o Pb foi mais elevado na franja interna do mangue, indicando possível poluição do elemento metálico pelo continente.

As maiores concentrações de Mn e Fe foram observadas na FM, o que pode estar associado à influência do aporte da água do mar e do rio. De acordo com Förstner & Wittmann (1979) os altos teores de Fe são comuns em manguezais devido à própria composição litogênica e da formação destes ambientes terrígenos em oxihidróxidos de ferro, podendo assim justificar, os altos valores encontrados neste trabalho.

Análise de componentes principais

A Figura 1 apresenta graficamente a análise de componentes principais representada em duas dimensões pelo eixo CP1 (componente principal 1) e o eixo CP2 (componente principal 2). A distribuição espacial das variáveis químicas do solo (pH em campo, pH em H₂O, pH em KCl, Al, P, Corg, Pb, Mn, Zn, Fe, Cd) está representada por setas e os diferentes tratamentos por pontos (FM, AC e FI).

Os três primeiros componentes principais explicaram 67 % da variância total dos dados, sendo 31 % explicado pelo CP1 e 20 % pelo CP2. O CP1

distinguiu a franja do mangue (FM) das áreas mais distantes do leito do rio (FC e AC). O Corg e o pH foram as variáveis com maior coeficiente de correlação com o CP1, com autovetor negativo e positivo, respectivamente, caracterizando o componente químico do solo. A FM apresentou maior teor de Corg, enquanto as áreas FI e AC maior acidez do solo. Assim como o CP1, o componente principal 2 (CP2) separou a FM das áreas FC e AC. No entanto, as variáveis que mais influenciaram o CP2 foram os metais Mn, Fe e Pb. A concentração dos metais Fe e Mn é maior no leito do rio, enquanto o Pb denota maior influência do continente (Figura 1).

A ACP (Figura 1) e a análise de correlação de Pearson (Tabela 2) mostraram muitas inter-relações entre as variáveis, sendo que, entre os metais avaliados foi identificada correlação positiva entre Fe, Mn e Zn, que indica associação entre estes metais (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). O Zn é preferencialmente adsorvido pelos óxidos de ferro, o que pode aliviar efeitos de precipitação/coprecipitação desses metais com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, podendo influenciar na disponibilidade e transporte de metais (Garcia *et al.*, 2007). Esta associação tem sido descrita por outros autores para várias regiões marinhas que situam os óxidos-hidróxidos de Fe, Al e Mn como importantes suportes geoquímicos para estas regiões de interface entre o continente e o oceano, onde várias transformações ocorrem, como a formação de minerais autigênicos (ex. pirita) e alterações diárias nas condições físico-químicas do ambiente (ex. força iônica e potencial redox) (Jesus *et al.*, 2004).

A correlação negativa do pH H₂O com Cd, é justificada pela alteração da acidez na dinâmica do Cd (Naidu *et al.*, 1994). Em condições ácidas, a solubilidade do Cd aumenta, sendo pouco adsorvido pelos colóides orgânicos e minerais do solo (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

CONCLUSÕES

As concentrações de Pb, Cd e Zn encontradas para as três áreas sugerem contaminação por estes metais, com valores acima dos padrões de qualidade. Dentre os metais, o Pb e o Cd foram os únicos que apresentaram teores acima dos valores de prevenção.

A análise de componentes principais mostrou que a margem do rio aumenta os teores de Fe e Mn do solo, e à medida que os pontos amostrados se distanciam da margem do rio há aumento do teor de Pb.



AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (projeto nº 561889/2010-4), a Secretaria de Meio Ambiente do Estado da Bahia (SEMA) e a Universidade Federal do Recôncavo da Bahia.

REFERÊNCIAS

- ADINSOFT. XLSTAT-PLS 1.8. Statistical software to MS Excel. 2004.
- ARAÚJO, W. S. de; SOBRINHO, N. M. B do A. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. *Floresta e Ambiente*. V. 7, n.1, p.167-180, jan/dez. 2000.
- BOAVENTURA, S. F; HADLICH, G. M; CELINO, J. J. Índices de contaminação de metais traço em encostas, manguezais e apicuns, Madre de Deus, Bahia. *Geociências*, v.30, n. 4, p. 631-639, 2011. São Paulo, UNESP.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, 73p. 2005.
- CUONG, D.T; BAYEN, S; WURL O; SUBRAMANIAN, K; WONG, K.K.S; SIVASOITHI. N; OBBARD, JP. Heavy metal contamination in mangrove habitats of Singapore. *Baseline/Marine Pollution Bulletin* 2005; 50: 1713-44.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Manual de métodos de análises de solo. 2. ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212 p.
- FÖRTNER, U; WITTMANN, GTW. In: Goldberg ED, editor. *Metal pollution in the aquatic environment*. New York: 486. 1979.
- GARCIA, K. S.; OLIVEIRA, O. M. C; QUEIROZ, A. F. DE S.; ARGÔLO, J. L. GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DE MANGUEZAL EM SÃO FRANCISCO DO CONDE E MADRE DE DEUS – BA. *Geochimica Brasiliensis*, 21(2)167 - 179, 2007.
- JESUS, H. C; COSTA, E. A; MENDONÇA, A. S. F; ZANDONADE, E. Distribuição de Metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória – ES. *Química Nova*, Vol. 27, Nº 3, 378-386, 2004.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.
- MACFARLANE, GR; BURCHETT, MD. Photosynthetic pigments and peroxidase activity as indicators of heavy metal stress in the grey mangrove, *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. *Marine Pollution Bulletin* 2001; 42(3): 233-40.
- NAIDU, R.; BOLAN, N.S.; KOOKANA, R.S. & TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 45:419-429, 1994.
- OLIVEIRA, R. C. B. de; MARINS, R. V. Dinâmica de Metais-Traço em solo e Ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático. *Revista virtual de química*, 3 (2), 88-102, 2011.
- ONOFRE, C. R. de E.; CELINO, J. J.; NANO, R. M. W.; QUEIROZ, A. F. de S. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia. *Brasil. Revista de Biologia e Ciências da Terra*. v. 7.n 2. 2º semestre 2007. 65 – 81p.
- RAIJ, B. Van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.). *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285p.
- RAMOS, Sérgio (Org.). *Manguezais da Bahia: breves considerações*. Ilhéus. Editus, 2002. 104 p.
- SANTOS, J.B. Estudos geoquímicos em substrato lamoso em zonas de manguezal da região de São Francisco do Conde – Recôncavo Baiano: subsídios a um programa de diagnóstico e monitoramento ambiental para regiões de manguezal influenciadas por atividades petrolíferas. *Dissertação de Mestrado*. Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia, 2002, 142p.
- VANNUCI, M. Manguezais e sua importância: uma visão global in: RAMOS, Sérgio (Org.). *Manguezais da Bahia: breves considerações*. Ilhéus: Editus, 2002. 104 p.
- VIDAL-TORRADO, P; OTERO, X. L; FERREIRA, T; SOUZA, JR; V., BÍCEGO, M; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. T; MACÍAS, F. Solos de mangue: características, gênese e impactos antrópicos. *Edafologia*, Vol 12 (3), p. 199-244. 2005.
- THIOULOUSE, J. CHESSEL, D.; DOLE'DEC, S.; OLIVIER, J.-M. ADE-4: a multivariate analysis and display software. *Statistics and Computing*, v.7, p.75-83, 1997.

Tabela 1 – Análise química e teores de metais pesados no solo de mangue das diferentes áreas.

Área	pH_campo	pH_H2O	pH_KCl	Al cmol.kg ⁻¹	P mg.kg ⁻¹	Corg g.kg ⁻¹	Pb	Mn	Zn mg.kg ⁻¹	Fe	Cd
FM	7,0(±0,10)	5,7(±0,21)	5,5(±0,21)	44(±0,35)	25,3(±6,07)	172,6(±42,72)	57,6(±7,64)	165,6(±12,89)	64,0(±2,05)	225,8(±16,68)	21(±0,32)
AC	7,0(±0,20)	6,4(±0,10)	6,2(±0,10)	46(±0,10)	22,6(±7,0)	99,6(±31,60)	80,8(±3,40)	106,6(±8,40)	66,2(±2,10)	151,6(±21,80)	20(±0,10)
F	7,1(±0,10)	6,3(±0,10)	6,1(±0,10)	44(±0,10)	27,3(±6,40)	66,0(±1,80)	89,3(±1,80)	126,6(±12,80)	66,4(±3,70)	185,8(±20,50)	20(±0,10)

Valores entre parênteses representam o erro padrão da média.

Tabela 2. Análise de correlação de Pearson entre as variáveis químicas e os metais pesados.

Variáveis	pH campo	pH H2O	pH KCl	Al	P	Corg	Pb	Mn	Zn	Fe	Cd
pH campo	1.000										
pH H2O	0.218	1.000									
pH KCl	0.135	0.940	1.000								
Al	-0.006	0.532	0.616	1.000							
P	0.295	-0.122	-0.154	0.026	1.000						
Corg	-0.099	-0.567	-0.626	-0.582	0.134	1.000					
Pb	0.037	0.058	0.083	-0.284	0.089	-0.091	1.000				
Mn	-0.012	-0.182	-0.152	0.181	-0.020	-0.067	-0.583	1.000			
Zn	0.074	-0.046	0.070	-0.163	-0.410	-0.058	0.318	0.101	1.000		
Fe	-0.300	-0.401	-0.239	0.022	-0.364	0.075	-0.171	0.468	0.416	1.000	
Cd	-0.003	-0.379	-0.459	-0.525	-0.160	0.428	0.247	-0.349	-0.016	-0.037	1.000

*Valores em negrito são significativos ao nível de 5 %.

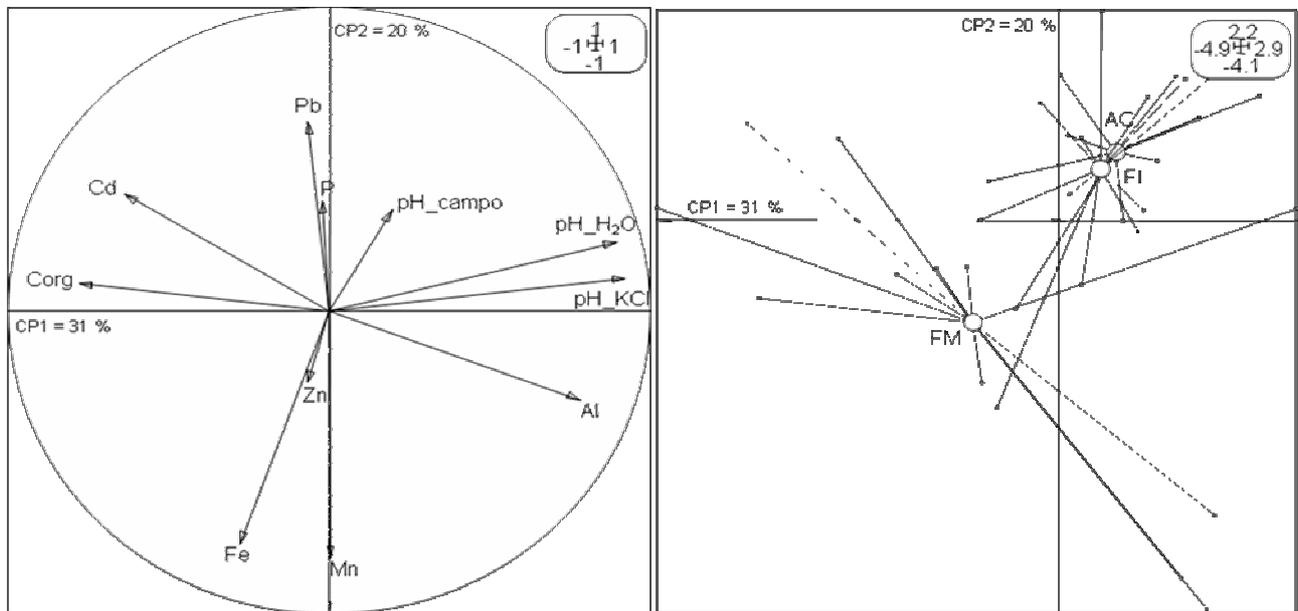


Figura 1: Análise de componentes principais para as variáveis químicas e metais pesados do solo de mangue.