

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

PAULA RENATA MUNIZ ARAÚJO

**BIOGEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE
MANGUEZAL DO RIO BOTAFOGO – PE, BRASIL**

RECIFE

2018

Paula Renata Muniz Araújo
Engenheira Agrônoma

Biogeoquímica de metais pesados em solos de manguezal do Rio Botafogo – PE, Brasil

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo.

Orientadora:
Prof. Dra. Caroline Miranda Biondi

Coorientadores:
Prof^a. Dra. Giselle Gomes Monteiro Fracetto
Prof^o. Dr. Tiago Osório Ferreira

**Recife
2018**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

A663b Araújo, Paula Renata Muniz
Biogeoquímica de metais pesados em solos de manguezal do Rio
Botafogo - PE, Brasil / Paula Renata Muniz Araújo. – 2018.
147 f. : il.

Orientadora: Caroline Miranda Biondi.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco,
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, BR-PE,
2018.

Inclui referências.

1. Contaminação 2. Estuário 3. Geoquímica 4. Matriz biológica
5. Risco ecológico I. Biondi, Caroline Miranda, orient. II. Título

CDD 631.4

PAULA RENATA MUNIZ ARAÚJO

Biogeoquímica de metais pesados em solos de manguezal do Rio Botafogo – PE, Brasil

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo.

Aprovada em 28 de Fevereiro de 2018

Prof^ª. Dra. Caroline Miranda Biondi
Orientadora
Universidade Federal Rural de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Clemente Coelho Júnior
Universidade de Pernambuco

Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dra. Simone Aparecida da Silva Lins
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico

Ao povo brasileiro, por todo investimento e
custeio dos meus estudos.

AGRADECIMENTOS

Aos brasileiros e brasileiras que custearam meus estudos na universidade e que acreditam que a educação é o único caminho para o verdadeiro progresso;

À Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) pelo compromisso com a formação profissional de qualidade dos discentes e pelas oportunidades oferecidas durante estes doze anos de vida acadêmica;

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFRPE pela formação acadêmica/científica de alta qualidade e por toda a estrutura oferecida;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do estado de Pernambuco (FACEPE) pelo financiamento do projeto de pesquisa;

À professora Caroline Biondi, minha mestre, pelos ensinamentos valiosos durante estes 6 anos de orientação. Sou grata pela confiança em todo o processo, pela relação profissional e de amizade que construímos e por seu exemplo como mulher, educadora, e cientista séria, ética e comprometida com a educação. Agradeço por acreditar em mim;

Ao professor Clístenes Nascimento pelo apoio na execução do trabalho de tese e pelas sugestões valiosas feitas durante a escrita da redação científica. Para mim, é uma grande satisfação participar do Grupo de Pesquisa em Química Ambiental de Solos;

À professora Giselle Fracetto pela coorientação, dedicação e amizade durante o doutorado. Tenho a senhora como um exemplo de educadora;

Ao professor Valdomiro Souza-Júnior pelos ensinamentos e apoio durante a caminhada acadêmica.

Ao professor Tiago Ferreira pela acolhida e ensinamentos durante minha permanência na ESALQ – USP. Agradeço também pelas sugestões realizadas no trabalho de tese;

Aos professores (as): Brivaldo Gomes, Clístenes Nascimento, Felipe Cury Fracetto, Flávio Marques, Giselle Fracetto, Lília Santos (UFPE), Maria Betânia, Mário Lira Júnior, Mateus Filho, Mônica Costa (UFPE), Tiago Ferreira (ESALQ – USP) e Valdomiro Souza-Júnior por todo o conhecimento compartilhado durante as disciplinas;

À Fernando Bruno, meu amor e parceiro científico, agradeço pelo apoio e paciência, por nossas inúmeras discussões científicas, que me fizeram crescer tanto, pelo pragmatismo em horas necessárias, dando sentido a nossa jornada acadêmica;

Aos meus colegas do Grupo de Pesquisa em Química Ambiental de Solos: Adriana, Aline, Arthur, Diogo, Djennyfer, Frank, Grecielle, Josângela, Luiz, Katerin, Marina, Paula Caroline, Rayanna, Simone, William e Ygor pela agradável convivência durante este período;

À Dr^a Simone Lins pelo auxílio e sugestões nas etapas de ajustes metodológicos e determinação de metais;

Ao Dr. Alfredo Montero pelas sugestões valiosas nos ajustes metodológicos para extração e determinação de Hg. Tenho grande admiração por seu trabalho;

Aos alunos (as) de iniciação científica Arthur Felipe, Diogo Ximenes, Djennyfer Karolaine, Franklone Lima, Sílvia Fernanda e Tereza Sidrone por toda a dedicação, interesse e disponibilidade durante a tese. O esforço de vocês foi fundamental para a realização deste trabalho;

Aos colegas de doutorado Fernando Bruno e William Ramos pelo apoio incondicional em todas as campanhas de coleta realizadas no manguezal;

Ao colega de doutorado Gabriel Nuto Nóbrega pelo apoio e disponibilidade em discutir os protocolos para estudos em solos de manguezal;

À minha turma de Geoquímica de Solo: Arnaldo, Bárbara, Bruna, Danilo, Elis, Isabella, João Antonangelo, Josimar, Juliet, Luciana, Mateus e Willfrand pelo convívio maravilhoso durante a disciplina. Aprendi muito com vocês!

À Juliet Emília (Juju) por nosso encontro inesperado e arrebatador, por sua força, sabedoria e tranquilidade para resolver todos os problemas na vida. Aprendi muito com você. Sou grata pela fé inabalável que você tem em mim, como ser humano e profissional. Sua amizade é valiosa e espero merecê-la para sempre. Somos irmãs;

À Elis Regina (Élis) pelo surgimento de uma grande amizade em um momento que eu nem imaginava mais que pudesse encontrar. Aprendi demais com sua serenidade e humildade para com todos. Você é uma mulher fantástica! Espero que nossa amizade seja eterna. Somos irmãs;

À minha mãe, Maria do Socorro, por tudo. Seria difícil resumir o que você fez por mim durante toda esta jornada acadêmica. Esta caminhada, na verdade, iniciou há 30 anos, e me impressiona ver quanto tempo um ser humano pode se dedicar a outro. Jamais teria seguido este caminho se não fosse pelo seu incentivo diário, por levantar a minha cabeça em momentos de fraqueza, por me mostrar que mereço e posso o que eu quiser, desde que eu estude e seja honesta. Serei eternamente grata a você, mãe.

Ao meu pai, Paulo Galdino, pela firmeza e generosidade ao longo de todos estes anos que me fizeram crescer muito. Para mim, você é o meu maior exemplo de inteligência,

honestidade e lealdade. Agradeço por tanta dedicação a mim e por acreditar que posso ir longe. Tenho muito orgulho de você!

À minha irmã, Maria Fernanda, pelo cuidado comigo. Sinto-me feliz de vê-la seguir o caminho da academia. Seremos sempre companheiras, a vida toda.

À minha família, em especial a vovó Adalgisa, pelo incentivo e apoio. Por torcer tanto pela neta e sempre dizer que dias melhores estão por vir.

*Educação não transforma o mundo.
Educação muda as pessoas.
Pessoas transformam o mundo.*

Paulo Freire

Biogeoquímica de metais pesados em solos de manguezal do Rio Botafogo – PE, Brasil

RESUMO

A bacia do rio Botafogo é um importante manancial para a população e as indústrias do litoral norte de Pernambuco. Porém, a intensa atividade urbana e industrial tem gerado uma carga de resíduos contendo metais pesados, que é diretamente depositada no estuário. Como consequência, ocorre contaminação dos solos do manguezal ao entorno por metais pesados, alterando o ecossistema e comprometendo o papel do rio como recurso natural para as comunidades. O objetivo deste estudo foi determinar os teores de metais pesados e avaliar sua distribuição nos compartimentos minerais e orgânicos, ao longo dos perfis de solos de manguezal do Rio Botafogo, relacionando a dinâmica dos metais à função do solo como dreno ou fonte de metais pesados. Para isso, análises químicas e físicas para caracterização dos solos e determinações dos teores de metais (totais, ambientalmente disponíveis e associados a compartimentos geoquímicos operacionalmente definidos) foram realizadas. Matrizes biológicas também foram avaliadas quanto ao acúmulo de metais, auxiliando na verificação de transferência destes para a biota. Os resultados indicam a contaminação dos solos de manguezal por Hg decorrente dos resíduos descartados pela indústria de soda cloro situada na região. Embora as estimativas de risco ecológico tenham sido elevadas para Hg, observou-se a associação majoritária do metal à frações de alta estabilidade no solo, além do baixo acúmulo de Hg por plantas e ostras, evidenciando a função do solo como dreno, o que limita a transferência do contaminante para a biota. Argila e MOS são os principais atributos do solo que governam o acúmulo de metais, enquanto pH e Eh condicionam a estabilidade dos compartimentos geoquímicos aos quais os metais estão associados. As frações oxihidróxidos e pirita representaram fases minerais importantes para Cu, Fe e Zn, governando a disponibilidade destes elementos. Verifica-se que mesmo sendo identificada a contaminação por Hg, o solo desempenha papel fundamental como filtro do contaminante. Alterações nas condições geoquímicas deste ambiente podem aumentar a biodisponibilidade e os riscos de intoxicação de seres humanos, em especial às comunidades que dependem dos recursos naturais do Rio Botafogo e aos consumidores do pescado oriundo da região.

Palavras-chave: Contaminação. Estuário. Geoquímica. Matriz biológica. Mercúrio. Risco ecológico.

Biogeochemistry of heavy metals in mangrove soils of the Botafogo River - PE, Brazil

ABSTRACT

The Botafogo river basin is an important source for the population and industries of the northern coast of Pernambuco. However, the intense urban and industrial activity has generated a load of waste containing heavy metals that is directly deposited in the estuary. As a consequence, there is contamination of the mangrove soils to the environment by heavy metals, altering the ecosystem and compromising the role of the river as a natural resource for the communities. The objective of this study was to determine the heavy metals contents and to evaluate their distribution in the mineral and organic compartments along the profiles of mangrove soils of the Botafogo River, relating the dynamics of the metals to the soil function as a sink or source of heavy metals. For this, chemical and physical analyzes for soil characterization and determinations of the metals (total, environmentally available and associated with operationally defined geochemical compartments) were performed. Biological matrices were also evaluated for the accumulation of metals, aiding in the verification of their transfer to the biota. The results indicate the contamination of mangrove soils by Hg due to waste discarded by the soda alkali industry located in the region. Although ecological risk estimates were high for Hg, it was observed the majority association of the metal to the fractions of high stability in the soil, besides the low accumulation of Hg by plants and oysters, evidencing the soil function as sink, which limits the transfer of the contaminant to the biota. Clay and MOS are the main attributes of soil that govern the accumulation of metals, while pH and Eh condition the stability of the geochemical compartments to which the metals are associated. The oxyhydroxide and pyrite fractions represented important mineral phases for Cu, Fe and Zn, governing the availability of these elements. It is verified that even though the Hg contamination is identified, the soil plays a fundamental role as a contaminant filter. Changes in the geochemical conditions of this environment may increase the bioavailability and risks of intoxication of humans, especially to communities that depend on the natural resources of the Botafogo River and consumers of fish from the region.

Keywords: Contamination. Geochemistry. Estuary. Biological matrix. Mercury. Ecological risk.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1 - Localização da área de estudo (A); representação dos pontos de amostragem e indicação das atividades antrópicas ao longo do estuário do Rio Botafogo (A1 cultivo de cana-de-açúcar; A2 carcinocultura) (B).. 57
- Figura 3.2 - Diagrama unifilar do Rio Botafogo. Adaptado de CPRH (2003)..... 58
- Figura 3.3 - Valores médios para pH, Eh, CE e MOS (0-10 cm) de acordo com a distância entre os solos e à foz do rio: 0,0 - 2,5 km da foz (trecho inferior); 2,5 - 5,0 km da foz (trecho médio) e 5,0 - 7,5 km da foz (trecho superior). Colunas cinzas indicam médias dos solos na margem (3 m) e colunas azuis indicam médias dos solos no interior (30 m)..... 65
- Figura 3.4 - Diagrama triangular para areia-silte-argila indicando a condição hidrodinâmica dos solos de acordo com a distância em relação à foz do rio Botafogo: 0-2,5 km (a), 2,5-5,0 (b) e 5,0-7,5 km(c). Quadrados de cor preta indicam solos coletados na margem e pontos de cor vermelha referem-se aos solos do interior..... 67
- Figura 3.5 - Valores médios (0-10 cm) para Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn de acordo com a distância entre os solos e à foz do rio : 0,0 - 2,5 km da foz (trecho inferior); 2,5 - 5,0 km da foz (trecho médio) e 5,0 - 7,5 km da foz (trecho superior). Colunas cinzas indicam médias dos solos na margem (3 m) e colunas azuis indicam médias dos solos no interior (30 m)..... 70
- Figura 3.6 - Relação entre os teores de Hg e a distância da fonte industrial para cada ponto de coleta (N=66)..... 71
- Figura 3.7 - Índices de geoacumulação calculados para Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn em solos localizados nos trechos de 0 a 2,5 km, 2,5-5,0 km e 5,0-7,5 km de distância em relação à foz..... 75

Figura 4.1 -	Localização da área de estudo (A); espécies vegetais de mangue e bivalve coletadas nas estações sob estudo (B); estações de coleta sob <i>Rhizophora mangle</i> (1R, 2R e 3R) e <i>Laguncularia racemosa</i> (1L, 2L e 3L).....	89
Figura 4.2 -	Amostrador específico para solos inundados (trado “josefina”) (A); armazenamento das amostras de solo em caixas térmicas na posição vertical (B); determinação de pH e Eh no campo a cada profundidade do perfil (C).....	90
Figura 4.3 -	Distribuição vertical de Hg (mg kg^{-1}) em perfis de solos sob <i>Rhizophora mangle</i> (A-C) e <i>Laguncularia racemosa</i> (D-F).....	99
Figura 4.4 -	Percentual de Hg total extraído em cada fração mineral e orgânica dos solos sob <i>Rhizophora mangle</i> (A-C) e <i>Laguncularia racemosa</i> (D-F) em cenários de contaminação baixa (A -1R, D-1L), média (B-2R, E-2L) e alta (C-3R e F-3L). Hg(sa): Hg solúvel em água; Hg(sae) Hg solúvel em ácido estomacal; Hg(oq): Hg organo quelado; Hg(e): Hg elementar; Hg(s): Hg ligado à sulfeto.....	101
Figura 4.5 -	Teores de mercúrio (mg kg^{-1}), com base em massa úmida, em tecido comestível de <i>Crassostrea rhizophorae</i> nas estações sob <i>Rhizophora mangle</i> (A) e <i>Laguncularia racemosa</i> (B), com os respectivos fatores de acumulação sedimento-biota (C e D). Linhas tracejadas em vermelho indicam o limite máximo de Hg (mg kg^{-1}) preconizado para bivalves (ANVISA, 2013).....	105
Figura 4.6 -	Relação entre os teores de mercúrio (mg kg^{-1}) nos solos e folhas de <i>Rhizophora mangle</i> (A) e <i>Laguncularia racemosa</i> (B), com os respectivos coeficientes de acumulação biológica (CAB).....	106
Figura 5.1 -	Localização da área de estudo. Estações E1, E2 e E3 sob <i>Rhizophora mangle</i> . Estações E4, E5 e E6 sob <i>Laguncularia racemosa</i>	121

Figura 5.2 - Valores de matéria orgânica do solo (MOS) e argila em profundidade dos perfis de solo sob <i>Rhizophora</i> (A-C) e <i>Laguncularia racemosa</i> (D-F) no trecho inferior (A, D), trecho médio (B, E) e trecho superior (C, E).....	130
Figura 5.3 - Valores pH e Eh em profundidade dos perfis de solo sob <i>Rhizophora</i> (A-C) e <i>Laguncularia racemosa</i> (D-F) no trecho inferior (A, D), trecho médio (B, E) e trecho superior (C, E).....	131
Figura 5.4 - Distribuição vertical de Cr, Cu e Fe (%) associados às frações trocável (F1), carbonato (F2), lepidrocita (F3), ferridrita (F4) óxido de ferro cristalino (F5), pirita (F6) e residual (F7) em perfis de solo sob <i>Rhizophora mangle</i> (A-C) e <i>Laguncularia racemosa</i> (D-E).....	132
Figura 5.5 - Distribuição vertical de Mn, Pb e Zn (%) associados às frações trocável, carbonato, ferridrita, lepidrocita, óxido de ferro cristalino, pirita e residual em perfis de solo sob <i>Rhizophora mangle</i> (A-C) e <i>Laguncularia racemosa</i> (D-E).....	133
Figura 5.6 - Valores de Eh e Fe ligado à fração óxidos ($\sum F3 + F4 + F5$) (mg kg^{-1}) nos solos sob <i>Rhizophora mangle</i> (A) e <i>Laguncularia racemosa</i> (B).....	134
Figura 5.7 - Valores de Eh e Zn ligado à fração óxidos ($\sum F3 + F4 + F5$) (mg kg^{-1}) nos solos sob <i>Rhizophora mangle</i> (A) e <i>Laguncularia racemosa</i> (B).....	135
Figura 5.8 - Distribuição vertical do grau de piritização e fração pirita (mg kg^{-1}) para Cu e Fe nos solos sob <i>Rhizophora mangle</i> (A, C) e <i>Laguncularia racemosa</i> (B, D).....	136
Figura 5.9 - Fatores de Acumulação Sedimento-Biota (FASB) para Cr, Cu, Fe, Pb e Zn, a partir de <i>Crassostrea rhizophorae</i> , em mg kg^{-1} , com base em massa úmida. na: não avaliado. PB: Potencial de bioacumulação acima 1,0.....	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Teores médios de metais pesados (mg kg^{-1}) em solos e sedimentos estuarinos no mundo e comparação com o background regional e valores de referência internacionais.....	31
Tabela 3.1 - Estatística descritiva dos atributos químicos e físicos dos solos de manguezal do Rio Botafogo.....	63
Tabela 3.2 - Estatística descritiva de metais pesados nos solos de manguezal do Rio Botafogo.....	69
Tabela 3.3 - Matriz de correlação entre os atributos físicos e químicos e os metais pesados (0-10 cm) analisados nos solos de manguezal do Rio Botafogo ($n = 66$).....	72
Tabela 3.4 - Modelos de regressão linear stepwise dos teores de metais ambientalmente disponíveis contra pH, Eh, condutividade elétrica (CE), matéria orgânica (MOS), areia, silte e argila dos solos na camada de 0-10 cm ($N = 66$).....	73
Tabela 3.5 - Teores médios de metais pesados (mg kg^{-1}) em solos de manguezal do Rio Botafogo e comparação com o background local e valores de referência internacionais.....	73
Tabela 3.6 - Índice de risco ecológico de metais pesados nos solos de manguezal do Rio Botafogo.....	76
Tabela 4.1 - Atributos químicos e físicos dos solos sob floresta de <i>Rhizophora mangle</i>	96
Tabela 4.2 - Atributos químicos e físicos dos solos sob floresta de <i>Laguncularia racemosa</i>	97
Tabela 5.1 - Identificação, localização, vegetação predominante e posição das estações.....	121

Tabela 5.2 -	Etapas da extração sequencial dos metais em estudo.....	123
Tabela 5.3 -	Teores totais de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn (mg kg^{-1}) e Fe (g kg^{-1}) em perfis de solo sob <i>Rhizophora mangle</i>	127
Tabela 5.4	Teores totais de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn (mg kg^{-1}) e Fe (g kg^{-1}) em perfis de solo sob <i>Laguncularia racemosa</i>	128
Tabela 5.5 -	Teores de metais em folhas (mg kg^{-1}) de <i>Rhizophora mangle</i> e <i>Laguncularia racemosa</i>	137
Tabela 5.6 -	Coefficientes de Acumulação Biológica (CAB) para <i>Rhizophora mangle</i> e <i>Laguncularia racemosa</i>	138
Tabela 5.7 -	Teores de metais em tecido comestível de <i>Crassostrea rhizophorae</i> (mg kg^{-1} com base em massa úmida).....	139

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	27
1.1 Hipóteses	28
1.2 Objetivo Geral	28
1.3 Objetivos Específicos	28
2. REVISÃO DE LITERATURA	29
2.1. <i>O ambiente manguezal</i>	29
2.2. <i>Contaminação e principais fontes de metais pesados em solos e sedimentos de manguezal</i>	30
2.3. <i>Metais pesados e atributos físicos e químicos dos solos de manguezal</i>	31
2.3.1. <i>Potencial redox</i>	31
2.3.2 <i>pH</i>	32
2.3.3 <i>Matéria orgânica (MO)</i>	33
2.3.4 <i>Granulometria</i>	33
2.3.5 <i>Salinidade</i>	33
2.4. <i>Avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos de manguezal</i>	34
2.4.1 <i>Digestões pseudototais</i>	34
2.4.2 <i>Extrações sequenciais</i>	35
2.4.3 <i>Sulfetos volatilizáveis em meio ácido</i>	36
2.4.4 <i>Grau de Piritização</i>	36
2.5. <i>Efeitos tóxicos de metais pesados à biota aquática e aos seres humanos</i>	37
2.6. <i>Indicadores biológicos de contaminação por metais pesados em manguezais</i>	38
REFERÊNCIAS	40
3. TEORES AMBIENTALMENTE DISPONÍVEIS E RISCO ECOLÓGICO DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE MANGUEZAL SOB AÇÃO ANTRÓPICA	53
RESUMO	53
ABSTRACT	54
3.1 INTRODUÇÃO.....	55
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
3.2.1 <i>Área de estudo</i>	56
3.2.2 <i>Amostragem, coleta e preparo das amostras de solo</i>	58
3.2.3 <i>Análises físicas e químicas</i>	59
3.2.4 <i>Avaliação da contaminação nos solos de manguezal do Rio Botafogo</i>	60

3.2.4.1	<i>Comparação com background e valores de referência mundiais</i>	60
3.2.4.2	<i>Índice de Geoacumulação (Igeo)</i>	61
3.2.4.3	<i>Risco Ecológico</i>	61
3.2.5	<i>Análise dos dados</i>	62
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
3.3.1	<i>Atributos químicos e físicos</i>	63
3.3.2	<i>Distribuição de metais pesados nos solos de manguezal do Rio Botafogo</i>	68
3.3.3	<i>Avaliação da contaminação no manguezal do Rio Botafogo</i>	73
3.3.3.1	<i>Comparação com background local e valores de referência mundiais</i>	73
3.3.3.2	<i>Índice de geoacumulação (Igeo) e risco ecológico</i>	75
3.4	CONCLUSÕES	77
	REFERÊNCIAS	77
4.	DISPONIBILIDADE E BIOACUMULAÇÃO DE MERCÚRIO (Hg) EM SOLOS DE MANGUEZAL CONTAMINADOS POR INDÚSTRIA DE SODA-CLORO	85
	RESUMO	85
	ABSTRACT	86
4.1	INTRODUÇÃO	87
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	88
4.2.1	<i>Local de estudo, amostragem e coleta</i>	88
4.2.2	<i>Preparo das amostras</i>	91
4.2.3	<i>Caracterização química e física do solo</i>	91
4.2.4	<i>Análises geoquímicas do solo</i>	91
4.2.4.1	<i>Hg total</i>	91
4.2.4.2	<i>Extração sequencial de Hg em solos</i>	92
4.2.5	<i>Hg em matrizes biológicas: plantas e ostras</i>	93
4.2.6	<i>Dosagem de Hg</i>	94
2.8	<i>Análise dos dados</i>	94
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
4.3.1	<i>Atributos químicos e físicos dos solos</i>	95
4.3.2	<i>Geoquímica de Hg nos solos de manguezal do Rio Botafogo</i>	98
4.3.3	<i>Hg nas matrizes biológicas</i>	104
4.3.3.1	<i>Hg em Ostras</i>	104
4.3.3.2	<i>Hg em plantas</i>	106
4.4	CONCLUSÕES	107

REFERÊNCIAS	108
5. GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE MANGUEZAL TROPICAL, BRASIL: DISPONIBILIDADE E TRANSFERÊNCIA PARA A BIOTA	117
RESUMO	117
ABSTRACT	118
5.1 INTRODUÇÃO.....	119
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	120
5.2.1. <i>Coleta, preparo de amostras e caracterização física e química dos solos</i>	120
5.2.2 <i>Metais pesados nos perfis de solo</i>	122
5.2.2.1 <i>Digestão total</i>	122
5.2.2.2 <i>Extração sequencial de metais</i>	122
5.2.3 <i>Metais em planta e ostra</i>	124
5.2.4 <i>Dosagem de metais pesados</i>	124
5.2.5 <i>Análise dos dados</i>	124
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	126
5.3.1 <i>Geoquímica de metais pesados em solos de manguezal do Rio Botafogo</i>	126
5.3.1.1 <i>Teores totais de metais</i>	126
5.3.1.2 <i>Distribuição de metais pesados nas fases minerais dos solos</i>	131
5.3.2 <i>Metais nas matrizes biológicas</i>	137
5.3.2.1 <i>Metais em plantas</i>	137
5.3.2.2 <i>Metais em ostras</i>	139
5.4 CONCLUSÕES	141
REFERÊNCIAS	141
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	147

1. INTRODUÇÃO GERAL

O manguezal é um ecossistema tropical impactado pela atividade humana, devido à sua localização em planícies costeiras de intenso desenvolvimento urbano e industrial. Além das perdas de áreas de mangue, para dar lugar às indústrias e cultivos agrícolas, resíduos industriais e domésticos descartados nos corpos hídricos do entorno são direcionados às áreas estuarinas, onde podem permanecer durante muito tempo, a depender da natureza do contaminante. Metais pesados têm elevado tempo de persistência e toxicidade nestes ambientes e, por isso, podem oferecer riscos ao ecossistema e à saúde humana.

Os enfoques principais da investigação de metais pesados em solos de manguezal são a identificação da fonte poluidora, bem como a avaliação de impactos ambientais. No entanto, apenas o teor do metal não é suficiente para estimar o risco. Por isso, investigações sobre a distribuição destes elementos em compartimentos geoquímicos são necessárias para elucidar aspectos sobre dinâmica e potencial de difusão para os recursos hídricos e a biota. Estas informações associadas à análise de matrizes biológicas são ferramentas importantes para a avaliação de risco.

Áreas de manguezal localizadas no limite do estuário do Rio Botafogo, litoral norte de Pernambuco, desempenham papel importante no desenvolvimento local e sofrem forte pressão antrópica, principalmente, devido às indústrias químicas e à agricultura intensiva. Investigações pontuais realizadas na área na década de 80 pela Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH), em virtude da suspeita de contaminação do rio por uma indústria produtora de soda cáustica, indicaram teores elevados de Hg nos sedimentos, água e organismos à jusante da indústria. Contudo, as áreas não foram monitoradas posteriormente, e não foram realizados estudos geoquímicos mais detalhados no local.

Os teores de Hg no estuário do Rio Botafogo, especificamente, são os mais elevados de toda a costa brasileira. A partir destas informações, verifica-se a necessidade de estudos específicos que contemplem não apenas o levantamento de áreas contaminadas, mas também o papel do solo na retenção de metais contaminantes, em especial o Hg, e o potencial de difusão destes para a biota.

1.1 Hipóteses

- Os teores de metais pesados ao longo do perfil de solo variam em função dos atributos físicos e químicos;
- A distância da fonte poluidora de Hg condiciona a distribuição horizontal do metal nos solos de manguezal;
- As variações dos potenciais de oxirredução e pH em profundidade afetam a dinâmica dos metais causando mudança na função do solo como dreno/fonte de metais pesados;
- Espécies vegetais de mangue e bivalves bioacumulam metais pesados em função dos teores e disponibilidade destes nos solos.

1.2 Objetivo Geral

Determinar os teores de metais pesados e avaliar sua distribuição nos compartimentos mineral/orgânico, ao longo dos perfis de solos de manguezal do Rio Botafogo, relacionando, assim, a dinâmica dos metais à função do solo como dreno/fonte de metais para o ambiente.

1.3 Objetivos Específicos

- Comparar os teores ambientalmente disponíveis de Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn em solos de manguezal do Rio Botafogo (0-10 cm) com o background geoquímico local e valores de referência internacionais;
- Avaliar o risco ecológico de cada metal;
- Verificar a relação entre os teores de Hg e a distância da fonte poluidora;
- Observar as relações entre os teores de metais pesados ambientalmente disponíveis e em frações orgânicas e inorgânicas do solo com os atributos físicos e químicos;
- Avaliar a bioacumulação de metais pesados em plantas (*Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*) e ostras (*Crassostrea rhizophorae*).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. O ambiente manguezal

Manguezal é um ecossistema típico de regiões estuarinas tropicais e subtropicais, contendo características específicas de solo, vegetação e fauna (BAYEN, 2012). O seu surgimento está condicionado ao regime de marés, presença de gradiente de salinidade e deposição de sedimentos pelos corpos d'água marinho e fluvial. Segundo dados da FAO (2007), os manguezais estão presentes em áreas costeiras de 124 países, com 58% das áreas situadas no continente asiático. O Brasil é o país com o terceiro maior território ocupado por florestas de mangue, o que corresponde a 7% da área total estimada (FAO, 2007). São cerca de 1,01 milhão de hectares de manguezais distribuídos em quase toda a costa litorânea, estendendo-se do Amapá ao estado de Santa Catarina.

Os manguezais atuam como berçário de peixes, crustáceos e moluscos, permitindo a renovação da biomassa costeira e a biodiversidade local, contribuem para o fornecimento de nutrientes e como abrigo de diversas espécies de plantas típicas (Ex. *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle*), crustáceos (Ex. *Alpheus pontederiae*, *Callinectes danae*, *Eurytium limosum*, *Ucides cordatus*), peixes (Ex. *Anableps anableps*, *Bagre bagre*, *Cathrorops spixxi*, *Sciades herzbergii*) e aves migratórias (Ex. *Bulbucus ibis*, *Charadrius semipalmatus*, *Catoptrophorus semipalmatus*, *Egretta thula*), além de constituírem fonte de renda e alimento para famílias alocadas em áreas vizinhas (ALMEIDA et al., 2006; ALMEIDA; BARBIERI, 2008; CARVALHO NETA; CASTRO, 2008; GEDAN et al., 2011; MORRISEY et al., 2010). Os manguezais exercem proteção do ambiente costeiro contra eventos erosivos e têm capacidade de reter contaminantes, diminuindo a dispersão dos mesmos.

Solos de manguezal encontram-se, geralmente, em condição de encharcamento periódico e são formados a partir da deposição de sedimentos holocênicos, de ampla variação mineralógica, trazidos pelos cursos d'água. São caracterizados como solos halomórficos e apresentam teores de MO elevados em decorrência do acúmulo em ambiente anaeróbio (VIDAL-TORRADO et al., 2005).

A vegetação típica de mangue é adaptada às condições de alta salinidade e anoxia. Apresentam estruturas como rizóforos (*Rhizophora*) para se sustentarem em solos pouco consolidados e pneumatóforos (*Laguncularia* e *Avicennia*) que facilitam as trocas gasosas com a atmosfera, além de sistemas responsáveis pela excreção de sais (glândulas de sal),

tolerando, portanto, altos níveis de salinidade (SILVA; MARTINS; CAVALHEIRO, 2010; VIDAL-TORRADO et al., 2005).

2.2. Contaminação e principais fontes de metais pesados em solos e sedimentos de manguezal

Metais pesados constituem um grupo de contaminantes de interesse ambiental devido à alta toxicidade e persistência. Esses podem ocorrer naturalmente em solos e sedimentos de manguezal pela contribuição litológica dos sedimentos vindos da bacia de contribuição, ou resultarem de aportes antrópicos de menor magnitude, não implicando em riscos significativos, como mostram estudos de caráter exploratório em áreas costeiras sob intensa urbanização e industrialização (ARMID et al., 2014; BANCI et al., 2017; COSTA et al., 2015; KAMAU et al., 2015; LI et al., 2016). Por outro lado, a exposição dos manguezais a fontes pontuais importantes de contaminação pode representar considerável biodisponibilidade e a entrada dos metais na cadeia trófica, resultando em riscos à biota (CHENG et al., 2015; ZHENG et al., 2011).

As principais fontes antrópicas de metais em solos e sedimentos de manguezal, apontadas na literatura são: indústrias químicas e metalúrgicas (FERNÁNDEZ-CADENA et al. 2014; FONSECA et al., 2013; KEHRIG et al., 2003; LIU et al., 2014; LUIZ-SILVA et al., 2006; SHAIKE et al., 2014; WANG et al., 2015; YE et al., 2012; ZHENG et al., 2011); carcinicultura (ANTIZAR-LADISLAO et al., 2015; WU et al., 2017); agricultura (ANTIZAR-LADISLAO et al., 2015; ROSOLEN et al., 2015; ZHAO et al., 2015); mineração (GONZÁLEZ; RAMÍREZ, 1995; MARRUGO-NEGRETE; PINEDO-HERNÁNDEZ; DÍEZ, 2015) e esgotos domésticos (ZHAO et al., 2015; WANG et al., 2015).

Embora diversos metais possam estar presentes em solos e sedimentos de manguezal (LEWIS et al., 2011), os de maior ocorrência são o Cr, Cu, Hg, Pb e Zn (Tabela 2.1).

Tabela 2.1. Teores médios de metais pesados (mg kg⁻¹) em solos e sedimentos de manguezal no mundo

Local	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Bacia Uberabinha (Brasil) ¹	nd*	99,0	59,5	nd	9,1	37,1	24,1
Baía Guanabara (Brasil) ²	nd	11,6	68,2	nd	64,7	78,9	307,4
Baía Guanabara (Brasil) ³	nd	nd	nd	1,3	nd	nd	nd
Estuário Santos-Cubatão (Brasil) ⁴	nd	54,6	40,3	0,8	22,4	34,1	145,0
Rio San Jorge (Colômbia) ⁵	nd	nd	nd	0,7	nd	nd	nd
Baía Levisa (Cuba) ⁶	nd	nd	13	nd	1694,0	7,4	55,0
Estero Salado (Equador) ⁷	1,0	54,4	161,7	nd	49,5	45,2	390,2
Estuário Sydney (Austrália) ⁸	2,6	179,7	314,0	nd	32,7	994,7	924,0
Estuário Hugli (Índia) ⁹	0,4	40,0	33,2	nd	32,4	26,4	nd
Estuário Zhangjiang (China) ¹⁰	0,3	70,0	25,2	0,14	nd	65,7	83,7
Jujian oriental (China) ¹¹	1,5	nd	54,7	nd	nd	87,2	120,5
Sul da China ¹²	0,2	57,5	21,0	0,2	nd	47,9	58,1
Estuário Rio Pearl (China) ¹³	0,3	nd	nd	nd	nd	40,5	109,1
Estuário Rio Yangtze (China) ¹⁴	0,2	79,1	24,7	nd	31,9	23,8	82,9
Rio Wuli (China) ¹⁵	nd	nd	nd	9,1	nd	nd	nd

¹Rosolen et al., 2015; ²Fonseca et al. (2013); ³Kehrig et al. (2003); ⁴Luis-Silva et al. (2006); ⁵Marrugo-Negrete; Pinedo-Hernández; Díez, 2015; ⁶González; Ramírez (1995); ⁷Fernández-Cadena et al. (2014); ⁸Shaike et al. (2014); ⁹Antizar-ladislao et al. (2015); ¹⁰Wu et al., 2017; ¹¹Zhao et al. (2015); ¹²Liu et al. (2014); ¹³Ye et al. (2012); ¹⁴Wang et al. (2015); ¹⁵Zheng et al. (2011); * não determinado

O Hg, especificamente, vem sendo amplamente investigado devido à formação de metilmercúrio nestes ambientes, neurotoxina resultante de processos de metilação que oferece riscos de intoxicação à biota em todos os níveis tróficos da cadeia alimentar, inclusive para os seres humanos (LEWIS et al., 2011).

2.3. Metais pesados e atributos físicos e químicos dos solos de manguezal

Solos de manguezal são reconhecidos por seu papel na retenção de metais devido à presença de fases minerais e orgânicas que interagem com os elementos, seguindo afinidades geoquímicas (NATESAN et al., 2014). Essas interações são governadas por atributos físicos e químicos dos solos. Em casos de alteração nos atributos, a estabilidade dos compartimentos geoquímicos pode ser reduzida, havendo a liberação dos metais associados para a solução do solo. Neste cenário, os solos tornam-se fontes secundárias de metais pesados para o ambiente (BASTAMI et al., 2014; BODIN et al., 2013). No intuito de elucidar como a dinâmica de metais ocorre no solo de manguezal, alguns atributos físicos e químicos de maior importância serão discutidos.

2.3.1. Potencial redox

A difusão de oxigênio no solo é diminuída significativamente em solos inundados. A saturação causa o decréscimo do potencial redox e resulta na utilização de receptores de

elétrons alternativos (NO_3 , MnO_4 , FeO_3 , SO_4^{2-}) pela microbiota, durante o processo de oxidação da matéria orgânica (PONNAMPERUMA, 1972). Em ambientes fortemente reduzidos ($E_h < 100$ mV) onde o Fe^{+2} está livre e há abundância de sulfetos, pode haver precipitação de sulfetos metálicos (FeS_2 , CuFeS_2 , HgS_2) e/ou co-precipitação de metais como Mn e Cr com a pirita (MORSE; LUTHER, 1999). As dissoluções redutivas de oxihidróxidos de Fe e Mn, liberando Fe^{2+} e Mn^{2+} para o meio, e a formação de sulfetos a partir dos íons sulfatos, abundantes na água do mar, são etapas importantes deste processo. Em contrapartida, elevações nos níveis de oxigênio do meio resultam em alterações no potencial redox e estão ligadas ao crescimento das raízes (CHAUDHURI; NATH; BIRCH, 2014), bioturbação causada pela atividade de organismos fossoriais (ARAÚJO JÚNIOR et al., 2016; FERREIRA et al., 2007), além da influência da maré e posição na paisagem (FERREIRA et al., 2010). Como consequência, as frações matéria orgânica e sulfetos sofrem oxidação, e Fe, Mn e metais com potencial tóxico podem precipitar na forma de óxidos e hidróxidos. Ferreira et al. (2007), por exemplo, verificaram que em áreas com densidade maior de caranguejo-uçá (*Uca sp.*), o número de buracos ocasionados pela bioturbação foi correlacionado positivamente com o teor de Fe das frações oxidadas (óxidos de baixa e alta cristalinidade). Os autores também verificaram que as camadas de solo sob influência direta das raízes (0-10 cm) apresentaram condições óxicas a subóxicas ($E_h > 100$ mV), oxidação de pirita e pH ácido (3,8-5,5).

2.3.2 pH

O pH dos solos de manguezal, geralmente próximo à neutralidade, é governado por dois processos principais e antagônicos: 1. Consumo de prótons nas reações de redução de aceptores de elétrons e dissociação de íons bicarbonato gerando hidroxilas; 2. Liberação de prótons a partir da oxidação da matéria orgânica e sulfetos. Estes processos são, em grande parte, condicionados pelo potencial redox do meio, excetuando solos onde a fração carbonato funciona como um agente tamponante ao decréscimo de pH, por meio da dissolução de carbonato de cálcio (DU LAING et al., 2009).

Valores de pH elevados favorecem a precipitação de metais, bem como a adsorção destes aos colóides do solo, dotados de cargas negativas, o que diminui a mobilidade e disponibilidade no ambiente (DU LAING et al., 2009). Em solos ácidos ($\text{pH} < 7,0$), carbonatos e sulfetos tornam-se mais solúveis e a protonação dos sítios de troca dos colóides do solo conduz à liberação de metais para a solução, onde estarão disponíveis para reações químicas (precipitação com óxidos) e/ou absorção pela biota.

2.3.3 *Matéria orgânica (MO)*

O acúmulo de MO em solos de manguezal é favorecido pelo alagamento constante, condicionando processos de oxidação de baixa eficiência. A MO pode interagir com metais por adsorção à sua superfície negativa e/ou por complexação e quelatação de metais com reconhecida afinidade pela matéria orgânica, a exemplo do Cu (CHAKRABORTY et al., 2015). A estabilidade destes complexos depende, principalmente, da fonte e labilidade do material orgânico, podendo diminuir ou aumentar a disponibilidade dos elementos no meio (BAYEN, 2012). Portanto, correlações positivas entre metais e o teor total de MOS, podem não ser significativas, tendo em vista que a retenção de metais pode variar em função dos distintos materiais orgânicos e da afinidade desses com cada elemento (MACHADO et al., 2016).

Investigações sobre o papel da matéria orgânica na retenção de metais em manguezais verificaram que sua influência é maior em camadas ou horizontes superficiais, onde o aporte é maior (ZHOU et al., 2010). Por se tratar de um ambiente deposicional, as fontes da MOS aportada podem ser distintas e, como consequência, a relação entre metais e MO poderão variar em função dos tipos e graus de labilidade (SCHARTUP et al., 2015).

2.3.4 *Granulometria*

É reconhecido o papel dos colóides na retenção de metais pesados em solos. No manguezal, a distribuição das partículas minerais advindas do intemperismo é um indicativo dos processos hidrodinâmicos regentes no local. A areia é depositada em áreas de maior hidrodinamismo, comumente próximo à foz, enquanto a argila e silte são preferencialmente encontradas em locais com regime hidrodinâmico menos intenso (ESSIEN; ANTAI; OLAJIRE, 2009; NATESAN et al., 2014). As partículas minerais dos solos retêm metais por meio das cargas negativas na superfície, governando, portanto, o processo de troca de cátions e envolvendo ligações de caráter eletrostático (BAYEN, 2012) ou de alta energia, como no caso dos óxidos e hidróxidos de Fe.

2.3.5 *Salinidade*

Altos teores de sais, especialmente cloretos (Cl⁻), em sedimentos e solos de manguezal ocorrem devido à intrusão de água salina do mar. O aumento de cátions como Ca, Mg, Na e K na solução do solo e a complexação de metais por íons cloreto podem diminuir a atividade iônica resultando no processo de dessorção de metais pesados, o que eleva a disponibilidade destes para a biota (DU LAING et al., 2009). A presença de sais também parece modificar a relação entre a MOS e metais (LORES; PENNOK, 1998) por sua capacidade de flocular substâncias húmicas, preservando-as da oxidação microbiana e interação com elementos químicos (KIDA et al., 2017).

2.4. Avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos de manguezal

Métodos de digestão total, que acessam metais presentes na estrutura de minerais mais estáveis (Ex. silicatos e óxidos refratários), são amplamente utilizados para avaliar contaminação em solos e sedimentos de manguezal (CHAI et al., 2015; LIU et al., 2014; LIU; MA; QU, 2015), porém não são adequados para inferir sobre a dinâmica do contaminante no ambiente, quando utilizados isoladamente, por superestimar o risco. Por isso, agências ambientais preconizam métodos de extração “pseudototais” para efeitos de comparação com valores de referência de metais em sedimentos baseando-se em efeitos adversos à biota. A utilização destas metodologias parte da premissa que organismos (plantas, crustáceos, moluscos, micro-organismos) não estão expostos ao conteúdo total do contaminante, mas às frações de maior labilidade no meio (CCME, 2002).

Investigações sobre a dinâmica e disponibilidade de metais em solos alagados são realizadas, sobretudo a partir da aplicação de métodos analíticos como digestões “pseudototais”, análises de extração sequencial, sulfetos voláteis em meio ácido e grau de piritização de metais. A avaliação dos teores de metais em organismos aquáticos, bem como o potencial de bioacumulação também configura uma abordagem para a predição de disponibilidade de contaminantes no ambiente.

2.4.1 Digestões pseudototais

Digestões pseudototais são adotadas com o objetivo de determinar a fração do metal no solo potencialmente disponível para absorção pelos organismos e/ou a processos de perda no sistema (Ex. lixiviação, evaporação) em curto e médio prazo. Métodos como o 3051A (USEPA, 1998), água régia e HCl a 1M (HUERTA-DIAZ; MORSE, 1990), em que as fases

mais recalcitrantes de minerais silicatados não são destruídas, podem ser utilizados com esta finalidade. Inclusive, valores internacionais indicadores de qualidade do sedimento como o TEL (Threshold Effects Level) e PEL (Probable Effects Level), por exemplo, foram derivados de dados químicos e biológicos de sedimentos coletados e testes toxicológicos considerando, apenas, a fração biodisponível do metal. Vários estudos ambientais utilizam estes valores de qualidade de sedimento para atestar a contaminação do solo e/ou sedimento, avaliando os riscos às comunidades biológicas (BANCI et al., 2017; BASTAMI et al., 2014; RUMISHA et al., 2016).

Apesar do uso recorrente dos teores de metais pseudototais para avaliar o risco ecológico, investigações *in situ* devem ser consideradas, dada às especificidades do local que podem interferir no potencial de toxicidade do sedimento. Variáveis como carbono orgânico total (COT) e sulfetos voláteis em meio ácido (SVA) já vêm sendo incorporadas aos protocolos de análise de sedimentos, uma vez que interferem na disponibilidade de metais (USEPA, 2005).

2.4.2 Extrações sequenciais

A extração sequencial de metais investiga os compartimentos geoquímicos aos quais os metais estão associados. Para isso, são utilizadas, em sequência, soluções extratoras com poder crescente de acessar metais ligados à fases minerais e orgânicas “operacionalmente definidas”. Os protocolos analíticos para solos de manguezal são os mais variados, envolvendo a determinação de contaminantes associados às frações trocável ou disponível, oxidáveis (sulfetos e matéria orgânica) e reduzíveis (óxidos e hidróxidos) (ISLAM et al., 2015; MA et al., 2016; MACHADO et al., 2014).

O uso de extrações sequenciais para elucidar a biogeoquímica de Fe e Mn em solos e sedimentos de manguezal é bem consolidado (HUERTA-DIAZ; MORSE, 1990; FERREIRA et al., 2007a; OTERO et al., 2009), contudo é escasso para metais com potencial tóxico. Geralmente, o acesso a compartimentos oxidáveis e redutíveis (método BCR – Community Bureau Reference), sem discriminá-los, já é o suficiente para inferir acerca da disponibilidade do elemento. Abordagens que contemplem fases minerais específicas, a exemplo dos métodos desenvolvidos por Tessier, Campbell e Bisson (1979), Fortin, Leppard e Tessier (1993) e Huerta-Díaz e Morse (1990), que estabelecem as frações: trocável, carbonato, lepidocrocita, ferridrita, óxido de ferro cristalino e pirita, ampliam a possibilidade de desdobramentos,

elucidando, inclusive processos pedogenéticos (envolvendo ou não organismos) ocorridos nos solos de manguezal (FERREIRA et al., 2007b).

2.4.3 Sulfetos volatilizáveis em meio ácido

A determinação de sulfetos volatilizáveis em meio ácido (SVA) é uma ferramenta utilizada para elucidar a dinâmica de metais no solo, por considerar a ocorrência da complexação de metais em formas sulfetadas, indisponíveis à biota em solos anaeróbios. A estimativa de sulfetos voláteis indica a condição geoquímica do meio (oxidada ou reduzida) e a labilidade do elemento. Para isso, os chamados “metais extraíveis simultaneamente” (MES), ou seja, metais associados a sulfetos menos estáveis (Ex. greigita e mackinawita), solubilizados em solução ácida ($\text{HCL } 3 \text{ mol L}^{-1}$), são quantificados. Com base na relação entre as quantidades de sulfetos lábeis e metais disponíveis para interagir, se estabeleceu o uso das relações MES/SVA ou SVA – MES. Quando estas relações são inferiores a 1 ou maior que 0, respectivamente, há equivalência, no mínimo, da fração sulfeto sobre a fração metais, sendo esperada a imobilização de metais. Por outro lado, a razão MES/SVA maior que 1,0 ou SVA-MES menor que 0 indica a prevalência da fração metálica e, possivelmente, parte do metal não ligada aos sulfetos, estará disponível no meio.

Embora seja amplamente usada em estudos ambientais (JIANG et al., 2018; JINGCHUN et al., 2010; RIBEIRO et al., 2013), a análise de SVA e as relações entre SVA e MES podem superestimar o potencial de disponibilidade do metal, por não considerarem outros compartimentos geoquímicos de metais em solos de ambientes anaeróbios, como a matéria orgânica, por exemplo. Por isso, investigações recentes têm utilizado os dados de carbono orgânico total para normalizar as diferenças existentes entre SVA e MES (CHAI et al., 2015; USEPA, 2005).

2.4.4 Grau de Piritização

O grau de piritização, também adotado na avaliação da labilidade de contaminantes inorgânicos (DÍAZ-DE-ALBA et al., 2016; MACHADO et al., 2014; YE et al., 2010), pode ser definido como a fração de metal reativo (metal extraído com HCl a 1M) incorporada à estrutura ou co-precipitada junto à pirita (MACHADO et al., 2014; MORSE; LUTHER, 1999). Em termos práticos, quanto maior o grau de piritização de um determinado metal, maior é o papel do sulfeto na retenção e imobilização deste elemento. Metais como o Cu são

reconhecidamente associados à pirita, com graus de piritização de até 80% (DÍAZ-DE-ALBA et al., 2016).

2.5. Efeitos tóxicos de metais pesados à biota aquática e aos seres humanos

A exposição de organismos aquáticos a contaminantes inorgânicos em níveis subletais pode induzir respostas moleculares, celulares e fisiológicas. Estes efeitos vêm sendo intensamente investigados (BENALI et al., 2017; GILLAN et al., 2005; PERIC et al., 2017; QUILLET et al., 2012; YAO et al., 2017) e são indicadores do impacto causado pelos metais (MARKERT et al., 2003).

Estudos moleculares em *Mytillus galloprovincialis* (espécie de mexilhão) verificaram aumento de glutathione S-transferase, enzima antioxidante envolvida em processos de desintoxicação de xenobióticos, com o incremento de Zn no bivalve (BENALI et al., 2017). Outras enzimas que auxiliam no combate ao estresse oxidativo, a exemplo da metalotioneína, também foram verificadas em indivíduos da mesma espécie, em função dos níveis elevados de Cd no organismo (PERIC et al., 2017).

Investigações baseadas na análise de DNA de grupos microbianos verificaram alterações na abundância, estrutura e diversidade da comunidade microbiana submetida à teores elevados de metais em sedimentos estuarinos (GILLAN et al., 2005; QUILLET et al., 2012; YAO et al., 2017), principalmente quando adotados genes funcionais envolvidos na ciclagem geoquímica de elementos, como carbono, enxofre e ferro. QUILLET et al. (2012), avaliando impactos de metais pesados sobre a atividade de procariotos redutores de sulfato, observaram que determinados grupos filogenéticos predominaram na superfície, em comparação às camadas mais profundas, com teores mais baixos de metais, evidenciando a mudança na estrutura microbiana em função da contaminação do local.

Testes de toxicidade celular em espécie de protozoário de ambientes estuarinos (*Euplotes crassus*) indicaram diminuição da taxa de replicação e da estabilidade da membrana lisossomal a partir de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cu e 10 nmol L^{-1} de Hg, indicando a sensibilidade destes organismos à baixas concentrações de Cu e Hg (GOMIERO et al., 2012). Respostas fisiológicas foram verificadas em caranguejos (*Uca rapax*) submetidos à contaminação por metais em manguezal no estado de São Paulo (CAPPARELLI et al., 2016). Os autores observaram aumento da ATPase Na^+/K^+ (bomba de sódio e potássio) em caranguejos coletados em áreas contaminadas como estratégia para garantir o funcionamento adequado dos processos fisiológicos.

Além de comprometer a manutenção do ecossistema manguezal na medida em que intoxicam organismos de todos os níveis tróficos, metais pesados também podem oferecer riscos aos seres humanos, posicionados no topo da cadeia trófica. Diversos efeitos negativos são verificados em seres humanos em decorrência da intoxicação por metais: ocorrência de células cancerígenas no pulmão (As e Cd), disfunção renal (As, Pb, Cd e Hg), descamação e câncer de pele (As e Hg), danos aos sistemas nervosos central e periférico (As, Pb e Hg), retardo mental e disfunções cognitivas e motoras (Pb e Hg), má formação do feto (Hg orgânico), danos ao tecido ósseo (Pb e Cd), formação de úlceras nasais e danos à molécula de DNA (Cr) (JAISHANKAR et al., 2014).

A exposição, para alguns metais, pode ser maior graças à biomagnificação e, no caso do Hg, associada à metilação, ou seja, seu acúmulo ao longo da cadeia alimentar na forma de metilmercúrio. Estudos comprovaram essa dinâmica do elemento em manguezais, inclusive com estimativas dos fatores de bioconcentração em todos os níveis tróficos, desde microplânctons até espécies de pescado potencialmente consumidas por seres humanos (KEHRIG et al., 2011). Um dos maiores casos de intoxicação por Hg em seres humanos foi registrado na cidade costeira de Minamata (Japão). A contaminação da biota ocorreu pelo descarte de resíduo proveniente de uma indústria produtora de ácido acético, contendo metilmercúrio. A exposição humana ocorreu pelo consumo de pescados contaminados (HACHIYA, 2006). Os pacientes intoxicados por Hg desenvolveram distúrbios neurológicos que ficaram conhecidos como doença de Minamata.

Órgãos voltados para a segurança alimentar e saúde humana no Brasil e no mundo preconizam valores máximos de metais pesados em alimentos de origem estuarina, especialmente para peixe, alimento diário de diversas comunidades. A Agência Nacional de vigilância Sanitária (ANVISA), por exemplo, indica limites máximos, com base em massa úmida, para As ($1,0 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd ($0,05\text{-}2,0 \text{ mg kg}^{-1}$), Hg ($0,5\text{-}1,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e Pb ($0,3\text{-}1,5 \text{ mg kg}^{-1}$), e faz distinção entre os frutos do mar (moluscos cefalópodes, moluscos bivalves e crustáceos) (ANVISA, 2013).

2.6. Indicadores biológicos de contaminação por metais pesados em manguezais

Considerando os efeitos deletérios dos metais em organismos vivos, muitos estudos tem lançado mão de matrizes biológicas para avaliar os impactos ocasionados por metais (AHMED et al., 2011; BANCI et al., 2017; BORRELL et al., 2016; KURANCHIE-MENSAH et al., 2016; KFOURI et al., 2005). O próprio acúmulo destes elementos no interior dos

organismos juntamente com a investigação dos efeitos em nível celular, molecular e fisiológico dos indivíduos (item 2.5) representam respostas à exposição pelo metal e são parâmetros comumente utilizados na escolha de indicadores biológicos adequados.

Na literatura, algumas definições são usadas como referência ao acúmulo de metais por organismos aquáticos. Uma delas é a bioconcentração, designada como o processo de absorção de metais (ou outras substâncias) advindos de algum meio físico bem delimitado, comumente a água (BARRON, 2003; KEHRIG et al., 2011). Este termo é bastante confundido com o fenômeno de bioacumulação, considerado como a absorção e acúmulo de metais provenientes de diversas fontes, incluindo sedimento, água e alimento nos tecidos de organismos (BARRON, 2003; MARKERT et al., 2003). A biomagnificação é definida como um processo de incremento nos teores de uma determinada substância ao longo da cadeia trófica, com maior acúmulo verificado em organismos superiores (BARRON, 2003). Neste caso, o acúmulo ao longo dos níveis tróficos não ocorre com substâncias inorgânicas. Para o Hg, especificamente, a biomagnificação ocorre a partir de espécies organomercuriais nos tecidos de organismos (KEHRIG et al., 2011; LE et al., 2017; THERA et al., 2014).

No monitoramento ambiental, a bioacumulação de metais pode ser explorada no intuito de verificar os impactos decorrentes da contaminação durante um período ou na comparação de locais sob suspeita de contaminação com referências locais (MARKERT et al., 2003). Nestes casos, os organismos podem funcionar como indicadores biológicos da qualidade do ambiente.

Registros de acúmulo de metais na parte aérea de espécies vegetais de mangue de ambientes tropicais (gêneros *Rhizophora*, *Laguncularia*) não são comuns na literatura, provavelmente, devido às estratégias de exclusão de metais no sistema radicular, o que diminui significativamente a transferência destes elementos para a parte aérea (BERNINI et al., 2010; CHENG et al., 2014). A exposição aos metais ocasiona alterações anatômicas nas raízes de *Rhizophora sp.* e *Laguncularia racemosa* (CHENG et al., 2014; SOUZA et al., 2014a; SOUZA et al., 2014b). Exceções podem ser verificadas em espécies do gênero *Avicennia*, com registros de bioacumulação de Pb, Cu, Cr e Zn na parte aérea, sendo consideradas espécies sentinelas de locais contaminados (NEGI, 2017; PAZ-ALBERTO et al., 2014).

Investigações relacionadas a crustáceos como o caranguejo uçá (*Ucides cordatus*), frequentemente encontrados em áreas de manguezal, indicam o acúmulo preferencial de metais como Cd, Cr, Cu e Mn no hepatopâncreas e nas brânquias (DUARTE et al., 2017; PINHEIRO et al., 2012). A bioacumulação nestes organismos, geralmente, é estreitamente

correlacionada com os teores de metais em folhas de espécies vegetais de mangue, base de sua dieta alimentar. Fatores de bioacumulação estão sendo utilizados como indicativos de condições pré-patológicas, as quais estes organismos estão submetidos (DUARTE et al., 2017).

Espécies do filo Mollusca, principalmente os bivalves, são amplamente utilizadas no monitoramento de locais contaminados por metal (BRIANT et al., 2017; BURIOLI et al., 2017; MARKERT et al., 2003; SQUADRONE et al., 2016). Isto ocorre devido às características favoráveis que muitos destes organismos apresentam: a ampla distribuição, a disponibilidade de informações sobre o ciclo de vida e reprodução, a sensibilidade às alterações do ambiente, a facilidade de coleta, a presença contínua no local contaminado e o valor social que apresentam para a população local (USEPA, 1990).

Embora o uso de bioindicadores diretamente consumidos como peixes, crustáceos e moluscos (CAÇADOR et al., 2012; GUO et al., 2016; SILVA et al., 2006) seja difundido, estudos comprovam que micro-organismos do solo podem ser indicadores eficientes no monitoramento contínuo de solos de manguezal submetidos à influência antrópica, verificando mudanças significativas na abundância, atividade enzimática, respiração e diversidade microbiana (BEHERA et al., 2013). O uso destes bioindicadores é justificado pela importância dos micro-organismos na base da cadeia trófica, garantindo o funcionamento dos ciclos biogeoquímicos de nutrientes essenciais às plantas e aos animais (ANDREOTE et al., 2012). A abordagem molecular, baseada na análise de DNA de grupos microbianos, tem sido uma ferramenta sensível a alterações na abundância, estrutura e diversidade da comunidade microbiana submetida a níveis elevados de metais pesados em ambientes alagados (GILLAN et al., 2005; QUILLET et al., 2012; YAO et al., 2017), principalmente quando adotados genes funcionais do carbono, enxofre e ferro, responsáveis pelos ciclos destes elementos.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução nº 42, de 29 de agosto de 2013: dispõe sobre o regulamento técnico sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos**. Brasília, 2013.

AHMED, K.; MEHEDI, Y.; HAQUE, R.; MONDOL, P. Heavy metal concentrations in some macrobenthic fauna of the Sundarbans mangrove forest, south west coast of Bangladesh. **Environmental Monitoring Assessment**, Dordrecht, v. 177, p. 505-514, Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10661-010-1651-9>>.

- ALMEIDA, A. O.; COELHO, P. A.; SANTOS, J. T. A.; FERRAZ, N. R. Crustáceos decápodos estuarinos de Ilhéus, Bahia, Brasil. **Biota Neotropica**, Campinas, v. 6, n. 2, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1676-06032006000200024>>.
- ALMEIDA, B. J. M.; BARBIERI, E. Biodiversidade das aves do manguezal da 13 de julho em Aracaju, Sergipe. **O Mundo da Saúde**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 317-328, 2008.
- ANDREOTE, F. D.; JIMÉNEZ, D. J.; CGAVES, D.; DIAS, A. C. F.; LUVIZOTTO, D. M.; DINI-ANDREOTE, F.; FASANELLA, C. C.; LOPEZ, M. V.; BAENA, S.; TAKETANI, R. G.; MELO, I. S. The microbiome of brazilian mangrove sediments as revealed by metagenomics. **PloS one**, São Francisco, v. 7, n. 6, p. e38600, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0038600>>.
- ANTIZAR-LADISLAO, B.; MONDAL, P.; MITRA, S.; SARKAR, S. K. Assessment of trace metal contamination level and toxicity in sediments from coastal regions of West Bengal, eastern part of India. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 101, n. 2, p. 886-894, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.014>>.
- ARAÚJO JÚNIOR, J. M. C.; FERREIRA, T. O.; SUAREZ-ABELENDA, M.; NÓBREGA, G. N.; ALUQUERQUE, A. G. B. M.; BEZERRA, A. C.; OTERO, X. L. The role of bioturbation by *Ucides cordatus* crab in the fractionation and bioavailability of trace metals in tropical semiarid mangroves. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 111, n. 1-2, p. 194-202, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.011>>.
- 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**, Oxford, v. 84, n. 1-2, p. 373-378, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.05.021>>.
- BANCI, K. R. S.; MORI, G. M.; OLIVEIRA, M. A.; PAGANELLI, F. L.; PEREIRA, M. R.; PINHEIRO, M. A. A. Can environmental pollution by metals change genetic diversity? *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) as a study case in Southeastern Brazilian mangroves. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 116, n. 1-2, p. 440-447, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.039>>.
- 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**, Oxford, v. 81, n. 1, p. 262-267, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.029>>.
- BAYEN, S. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: a review. **Environment International**, Oxford, v. 48, p. 84-101, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.07.008>>.
- BEHERA, B. C.; MISHRA, R. R.; PATRA, J. K.; SARANGI, K.; DUTTA, S. K.; THATOI, H. N. Impact of heavy metals on bacterial communities from mangrove soils of the Mahanadi Delta (India). **Chemistry and Ecology**, Oxon, v. 29, n. 7, p. 604-619, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/02757540.2013.810719>>.

BENALI, I.; BOUTIBA, Z.; GRANDJEAN, D.; ALENCASTRO, L. F.; ROUANE-HACENE, O.; CHÈVRE, N. Spatial distribution and biological effects of trace metals (Cu, Zn, Pb, Cd) and organic micropollutants (PCBs, PAHs) in mussels *Mytilus galloprovincialis* along the Algerian west coast. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 115, n. 1-2, p. 539-550, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.12.028>>.

BODIN, N.; N'GOM-KÂ, R.; KÂ, S.; THIAW, O. T.; TITO DE MORAIS, L.; LE LOC'H, F.; ROZUEL-CHARTIER, E.; AUGER, D.; CHIFFOLEAU, J. F. Assessment of trace metal contamination in mangrove ecosystems from Senegal, West Africa. **Chemosphere**, Oxford, v. 90, n. 2, p. 150-157, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.019>>.

BORREL, A.; TORNERO, V.; BHATTACHARJEE, D.; AGUILAR, A. Trace elements accumulation and trophic relationships in aquatic organisms of the Sundarbans mangrove ecosystem (Bangladesh). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 545-546, p. 414-423. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.046>>.

BRIANT, N.; CHOUVELON, T.; MARTINEZ, L.; BRACH-PAPA, C.; CHIFFOLEAU, J. F.; SAVOYE, N.; SONKE, J.; KNOERY, J. Spatial and temporal distribution of mercury and methylmercury in bivalves from the French coastline. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 114, n. 2, p. 1096-1102, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.018>>.

BURIOLI, E. A. V.; SQUADRONE, S.; STELLA, C.; FOGLINI, C.; ABETE, M. C.; PREARO, M. Trace element occurrence in the Pacific oyster *Crassostrea gigas* from coastal marine ecosystems in Italy. **Chemosphere**, Oxford, v. 187, p. 248-260, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.102>>.

CAÇADOR, I. COSTA, J. L.; DUARTE, B.; SILVA, G.; MEDEIROS, J. P.; AZEDA, C.; CASTRO, N.; FREITAS, J.; PEDRO, S.; ALMEIDA, P. R.; CABRAL, H.; COSTA, M. J. Macroinvertebrates and fishes as biomonitors of heavy metal concentration in the Seixal Bay (Tagus estuary): Which species perform better?. **Ecological Indicators**, Amsterdam, v. 19, p. 184-190, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2011.09.007>>.

CARVALHO-NETA, R. N. F.; CASTRO, A. C. L. Diversidade das assembléias de peixes estuarinos da Ilha dos Caranguejos, Maranhão. **Arquivos de Ciências do Mar**, Fortaleza, v. 41, n. 1, p. 48-57, 2008.

CAPPARELLI, M. V.; ABESSA, D. M.; MCNAMARA, J. C. Effects of metal contamination in situ on osmoregulation and oxygen consumption in the mudflat fiddler crab *Uca rapax* (Ocypodidae, Brachyura). **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, Oxford, v. 185, p. 102-111, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2016.03.004>>.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (CCME). **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life**. Winnipeg, 1999 (atualizado em 2002).

CHAI, M.; SHEN, X.; LI, R.; QIU, G. The risk assessment of heavy metals in Futian mangrove forest sediment in Shenzhen Bay (South China) based on SEM–AVS analysis. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 97, n. 1-2, p. 431-439, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.057>>.

CHAKRABORTY, P.; SARKAR, A.; VUDAMALA, K.; NAIK, R.; NATH, B. N. Organic matter – a key factor in controlling mercury distribution in estuarine sediment. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 173, p. 302-309, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2014.10.005>>.

CHAUDHURI, P.; NATH, B.; BIRCH, G. Accumulation of trace metals in grey mangrove *Avicennia marina* fine nutritive roots: the role of rhizosphere processes. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 79, n. 1-2, p. 284-292, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.11.024>>.

CHENG, H.; JIANG, Z.; LIU, Y.; YE, Z.; WU, M.; SUN, C.; SUN, F.; FEI, J.; WANG, Y. Metal (Pb, Zn and Cu) uptake and tolerance by mangroves in relation to root anatomy and lignification/suberization. **Tree Physiology**, Oxford, v. 34, p. 646-656, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/treephys/tpu042>>.

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**, Oxford, v. 135, p. 156-165, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.013>>.

COSTA, E. S.; GRILO, C. F.; WOLFF, G. A.; THOMPSON, A.; FIGUEIRA, R. C. L.; RODRIGUES, NETO, R. Evaluation of metals and hydrocarbons in sediments from a tropical tidal flat estuary of Southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 92, n. 1-2, p. 259-268, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.11.028>>.

DÍAZ-DE-ALBA, M.; HUERTA-DIAZ, M. A.; HINOJOSA, F. D.; HARE, L.; GALIDO-RIÑO, M. D.; SIQUEIROS-VALENCIA, A. Trace metals partitioning among different sedimentary mineral phases and the deposit-feeding polychaete *Armandia brevis*. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 543, p. 248-266, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.033>>.

DUARTE, L. F. A.; SOUZA, C. A.; PEREIRA, C. D. S.; PINHEIRO, M. A. A. Metal toxicity assessment by sentinela species of mangroves: *in situ* case study integrating chemical and biomarkers analyses. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 145, p. 367-376, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.07.051>>.

DU LAING, G.; RINKLEBE, J.; VANDECASTEELE, B.; MEERS, E.; TACK, F. M. G. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 407, n. 13, p. 3972-3985, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.025>>.

ESSIEN, J. P.; ANTAI, S. P.; OLAJIRE, A. A. Distribution, seasonal variations and ecotoxicological significance of heavy metals in sediments of cross river estuary mangrove swamp. **Water, Air & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 197, n. 1-4, p. 91-105, 2009. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s11270-008-9793-x>>.

FERNÁNDEZ-CADENA, J. C.; ANDRADE, S.; SILVA-COELHO, C. L.; DE LA IGLESIA, R. Heavy metal concentration in mangrove surface sediments from the north-west coast of South America. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 82, n. 1-2, p. 221-226, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.016>>.

FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L. SOUZA JÚNIOR, 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). **Journal of Soils and Sediments**, Heidelberg, v. 10, n. 6, p. 995-1006, 2010. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s11368-010-0224-4>>.

FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Redox processes in mangrove soils under *Rhizophora mangle* in relation to different environmental conditions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 71, n. 2, p. 484-491, 2007a. Disponível em: <<http://doi.org/10.2136/sssaj2006.0078>>.

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**, Amsterdam, v. 70, n. 1, p. 79-91, 2007b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.catena.2006.07.006>>.

FONSECA, E. M.; BAPTISTA NETO, J. A.; SILVA, C. G.; MCALISTER, J. J.; SMITH, B. J.; FERNANDEZ, M. A. Stormwater impact in Guanabara Bay (Rio de Janeiro): evidences of seasonal variability in the dynamic of the sediment heavy metals. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 130, p. 161-168, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.04.022>>.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). **The World's Mangroves 1980-2005**. Rome, Italy, 2007.

FORTIN, D.; LEPPARD, G. G.; TESSIER, A. Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 57, n. 18, p. 4391-4404, 1993. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90490-N](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90490-N)>.

GEDAN, K. B.; KIRWAN, M. L.; WOLANSKI, E.; BARBIER, E. B.; SILLIMAN, B. R. The present and future role of coastal wetland vegetation in protecting shorelines: answering recent challenges to the paradigm. **Climatic Change**, Dordrecht, v. 106, n. 1, p. 7-29, 2011. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s10584-010-0003-7>>.

GILLAN, D. C.; DANIS, B.; PERNET, P.; JOLY, G.; DUBOIS, P. Structure of sediment-associated microbial communities along a heavy-metal contamination gradient in the marine environment. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 71, n. 2, p. 679-690, 2005. Disponível em: <<http://doi.org/10.1128/AEM.71.2.679-690.2005>>.

GOMIERO, A.; SFORZINI, S.; DAGNINO, A.; NASCI, C.; VIARENGO, A. The use of multiple endpoints to assess cellular responses to environmental contaminants in the interstitial marine ciliate *Euplotes crassus*. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 114, p. 206-216, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.02.030>>.

GONZÁLEZ, H.; RAMÍREZ, M. The effect of nickel mining and metallurgical activities on the distribution of heavy metals in Levisa Bay, Cuba. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 52, n. 1-2, p. 183-192, 1995. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/03756742\(94\)00054-F](https://doi.org/10.1016/03756742(94)00054-F)>.

GUO, J.; CHEN, X.; BAO, H.; LI, Y. Photosynthetic and physiological responses of mangroves under an environmental deterioration. **Acta physiologiae plantarum**, Heidelberg, v. 38, n. 6, p. 140, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11738-016-2157-z>>.

HACHIYA, N. The history and the present of Minamata disease. **Japan Medical Association Journal**, Tóquio, v. 49, p. 112-118, 2006.

BARRON, M. G. Bioaccumulation and bioconcentration in aquatic organisms. In: HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON JR., G. A.; CAIRNS JR., J. **Handbook of Ecotoxicology**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2003. cap. 32, p. 877-892.

HUERTA-DIAZ, M. A.; MORSE, J. W. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 29, p. 119-144, 1990. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0304-4203\(90\)90009-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(90)90009-2)>.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; RAKNUZZAMAN, M.; MAMUN, M. H.; ISLAM, M. K. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. **Ecological Indicators**, Amsterdam, v. 48, p. 282-291, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.016>>.

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEREGOWDA, K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, Bratislava, v. 7, n. 2, p. 60-72, 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>>.

JIANG, S.; LU, H.; LIU, J.; LIN, Y.; DAI, M.; YAN, C. Influence of seasonal variation and anthropogenic activity on phosphorus cycling and retention in mangrove sediments: A case study in China. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 202, p. 134-144, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.12.011>>.

JINGCHUN, L.; CHONGLING, Y.; SPENCER, K. L.; RUIFENG, Z.; HAOLIANG, L. The distribution of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in sediments from a mangrove forest and adjacent mudflat in Zhangjiang Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 60, n. 8, p. 1209-1216, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.03.029>>.

KAMAU, J. N.; KUSCHK, P.; MACHIWA, J.; MACIA, A.; MOTHESE, S.; MWANGI, S.; MUNGA, D.; KAPPELMEYER, U. Investigating the distribution and fate of Al, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in sewage-impacted mangrove-fringed creeks of Kenya, Tanzania and Mozambique. **Journal of Soils and Sediments**, Heidelberg, v. 15, n. 2, p. 2453-2465, 2015. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s11368-015-1214-3>>.

KEHRIG, H. A.; MALM, O.; PALERMO, E. F. A.; SEIXAS, T. G.; BAETA, A. P.; MOREIRA, I. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na baía de Guanabara. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 377-384, 2011. Disponível em: <<http://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300003>>.

KEHRIG, H. A.; PINTO, F. N.; MOREIRA, I.; MALM, O. Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 34, n. 5, p. 661-669, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(03\)00021-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(03)00021-4)>.

KFOURI, P. B. P.; FIGUEIRA, R. C. L.; FIGUEIREDO, A. M. G.; SOUZA, S. H. M.; EICHLER, B. B. Metal levels and foraminífera occurrence in sediment cores from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Dordrecht, v. 265, n. 3, p. 459-466, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10967-005-0849-8>>.

KIDA, M.; TOMOTSUNE, M.; IIMURA, Y.; KINJO, K.; OHTSUKA, T.; FUJITAKE, N. High salinity leads to accumulation of soil organic carbon in mangrove soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 177, p. 51-55, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.074>>.

KURANCHIE-MENSAH, H.; TEYSSIÉ, J.; OBERHÄNSLI, F.; TUMNOI, Y.; POUIL, S.; WARNAU, M.; METIA, M. Bioconcentration of Ag, Cd, Co, Mn and Zn in the mangrove oyster (*Crassostrea gasar*) and preliminary human health risk assessment: a radiotracer study. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, Nova York, v. 97, p. 413-417. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00128-016-1825-4>>.

LE, D. Q.; TANAKA, K.; DUNG, L. V.; SIAU, Y. F.; LACHS, L.; KADIR, S. T. S. A.; SANO, Y.; SHIRAI, K. Biomagnification of total mercury in the mangrove lagoon foodweb in east coast of Peninsula, Malaysia. **Regional Studies in Marine Science**, Oxford, v. 16, p. 49-55, 2017.

LEWIS, M.; PRYOR, R.; WILKING, L. Fate and effects of anthropogenic chemicals in mangrove ecosystems: a review. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 159, n. 10, p. 2328-2346, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.027>>.

LI, R.; XU, H.; CHAI, M.; QIU, G. Y. Distribution and accumulation of mercury and copper in mangrove sediments in Shenzhen, the world's most rapid urbanized city. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 188, n. 2, p. 87, 2016. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s10661-016-5103-z>>.

LIU, J.; MA, K.; QU, L. Ecological risk assessments and context-dependence analysis of heavy metal contamination in the sediments of mangrove swamp in Leizhou Peninsula, China. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 100, n. 1, p. 224-230, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.08.046>>.

LIU, J.; WU, H.; 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**, Amsterdam, v. 119, p. 136-142, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.02.009>>.

LORES, E. M.; PENNOCK, J. R. The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter. **Chemosphere**, Oxford, v. 37, n. 5, p. 861-874, 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00090-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00090-3)>.

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R. H. R.; KRISTOSCH, G. C.; MAHADO, W. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). **Química Nova**, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000200016>>.

MA, X.; ZUO, H.; TIAN, M.; ZHANG, L.; MENG, J.; ZHOU, X.; MIN, N.; XHANG, X.; LIU, Y. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. **Chemosphere**, Oxford, v. 144, p. 264-272, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.026>>.

MACHADO, W.; BORRELLI, N. I.; FERREIRA, T. O.; MARQUES, A. G. B.; OSTERRIETH, M.; GUIZAN, C. Trace metal pyritization variability in response to mangrove soil aerobic and anaerobic oxidation processes. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 79, n. 1-2, p. 365-370, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.11.016>>.

MACHADO, W.; SANDERS, C. J.; SANTOS, I. R.; SANDERS, L. M.; SILVA-FILHO, E. V.; LUIZ-SILVA, W. Mercury dilution by autochthonous organic matter in a fertilized mangrove wetland. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 213, p. 30-35, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.02.002>>.

MARKERT, B. A.; BREURE, A. M.; ZECHMEISTER, H. G. (Ed.). **Bioindicators and biomonitors: principles, concepts and applications**, Amsterdam: Elsevier, 2003. 1017 p.

MARRUGO-NEGRETE, J.; PINEDO-HERNÁNDEZ, J.; DÍEZ, S. Geochemistry of mercury in tropical swamps impacted by gold mining. **Chemosphere**, Oxford, v. 134, p. 44-51, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.012>>.

MORRISEY, D.; SWALES, A.; DITTMANN, S.; MORRISON, M. A.; LOVELOCK, C. E.; BEARD, C. M. **The ecology and management of temperate mangroves**. Oceanography and Marine Biology: An Annual Review, v. 48, p. 43-160, 2010. Disponível em: <<http://doi.org/10.1201/EBK1439821169-c2>>.

MORSE, J. W.; LUTHER III, G. W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 63, n. 19-20, p. 3373-3378, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00258-6)>.

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**, New York, v. 72, n. 4, p. 1255-1270, 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s12665-014-3043-x>>.

NEGI, S. Study of physicochemical parameters and heavy metal accumulation in soil sediment and leaves of *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. **International Journal of Applied Environmental Sciences**, v. 12, n. 6, 2017.

OTERO, X. L.; FERREIRA, T. O.; HUERTA-DÍAZ, M. A.; PARTITI, C. S. M.; SOUZA JÚNIOR, V. S.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia—SP, Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v. 148, n. 3-4, p. 318-335, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.10.016>>.

PAZ-ALBERTO, A. M.; CELESTINO, A. B.; SIGUA, G. C. Phytoremediation of Pb in the sediment of a mangrove ecosystem. **Journal of soils and sediments**, Heidelberg, v. 14, n. 1, p. 251-258, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11368-013-0752-9>>.

PERIC, L.; NERLOVIC, V.; ZURGA, P.; ZILIC, L.; RAMSAK, A. Variations of biomarkers response in mussels *Mytilus galloprovincialis* to low, moderate and high concentrations of organic chemicals and metals. **Chemosphere**, Oxford, v. 174, p. 554-562, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.138>>.

PINHEIRO, M. A. A.; SILVA, P. P. G.; DUARTE, L. F. A.; ALMEIDA, A. A.; ZANOTTO, F. P. Accumulation of six metals in the mangrove crab *Ucides cordatus* (Crustacea: Ucididae) and its food source, the red mangrove *Rhizophora mangle* (Angiosperma: Rhizophoraceae). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 81, p. 114-121, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.05.004>>.

PONNAMPERUMA, F. N. The chemistry of submerged soils. In: **Advances in Agronomy**, San Diego, p. 29-96, 1972. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)606331](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)606331)>.

QUILLET, L.; BESAURY, L.; POPOVA, M.; PAISSÉ, S.; DELOFFRE, J.; OUDDANE, B.. Abundance, diversity and activity of sulfate-reducing prokaryotes in heavy metal-contaminated sediment from a salt marsh in the Medway Estuary (UK). **Marine Biotechnology**, New York, v. 14, n. 3, p. 363-381, 2012. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s10126-011-9420-5>>.

RIBEIRO, A. P.; FIGUEIREDO, A. M. G.; SANTOS, J. O.; DANTAS, E.; COTRIM, M. E. B.; FIGUEIRA, R. C. L.; SILVA FILHO, E. V.; WASSERMAN, J. C. Combined SEM/AVS and attenuation of concentration models for the assessment of bioavailability and mobility of metals in sediments of Sepetiba Bay (SE Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 68, n. 1-2, p. 55-63, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.12.023>>.

ROSOLEN, V.; DE CAMPOS, A. B.; GOVONE, J. S.; ROCHA, C. Contamination of wetland soils and floodplain sediments from agricultural activities in the Cerrado Biome (State of Minas Gerais, Brazil). **Catena**, Amsterdam, v. 128, p. 203-210, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.02.007>>.

RUMISHA, C.; MDEGELA, R. H.; KOCHZIUS, M.; LEERMAKERS, M.; ELSKENS, M. Trace metals in the giant tiger prawn *Penaeus monodon* and mangrove sediments of the Tanzania coast: Is there a risk to marine fauna and public health? **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 132, p. 77-86, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.05.028>>.

SCHARTUP, A. T.; NDU, U.; BALCOM, P. H.; MASON, R. P.; SUNDERLAND, E. M. Contrasting effects of marine and terrestrially derived dissolved organic matter on mercury speciation and bioavailability in seawater. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 49, n. 10, p. 5965-5972, 2015. Disponível em: <<http://doi.org/10.1021/es506274x>>.

SHAIKE, M. M.; NATH, B.; BIRCH, G. F. Partitioning of trace elements in contaminated estuarine sediments: the role of environmental settings. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 110, p. 246-253, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.09.007>>.

SILVA, C. A. R.; SMITH, B. D.; RAINBOW, P. S. Comparative biomonitors of coastal trace metal contamination in tropical South America (N. Brazil). **Marine Environmental Research**, Oxford, v. 61, n. 4, p. 439-455, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2006.02.001>>.

SILVA, J. M.; MARTINS, M. B. G.; CAVALHEIRO, A. J. Caracterização anatômica e perfil químico da lâmina foliar de *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn, de manguezais impactados e não impactados do litoral de São Paulo. **Iheringia Série Botânica**, Porto Alegre, v. 65, n. 2, p. 123-132, 2010.

SOUZA, I.; BONOMO, M. M.; MOROZESK, M.; ROCHA, L. D.; DUARTE, I. D.; FURLAN, L. M.; ARRIYABENE, H. P.; MONFERRÁN, M. V.; MATSUMOTO, S. T.; MILANEZ, C. R. D.; WUNDERLIN, D. A.; FERNANDES, M. N. Adaptive plasticity of *Laguncularia racemosa* in response to different environmental conditions: integrating chemical and biological data by chemometrics. **Ecotoxicology**, Dordrecht, v. 23, n. 3, p. 335-348, 2014a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10646-014-1191-0>>.

SOUZA, I.; MOROZESK, M.; DUARTE, I. D.; BONOMO, M. M.; ROCHA, L. D.; FURLAN, L. M.; ARRIVABENE, H. P.; MONFERRÁN, M. V.; MATSUMOTO, S. T.; MILANEZ, C. R. D.; WUNDERLIN, D. A.; FERNANDES, M. N. Matching pollution with adaptive changes in mangrove plants by multivariate statistics. A case study, *Rhizophora mangle* from four neotropical mangroves in Brazil. **Chemosphere**, Oxford, v. 108, p. 115-124, 2014b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.066>>.

SQUADRONE, S.; BRIZIO, P.; STELLA, C.; PREARO, M.; PASTORINO, P.; SERRACCA, L.; ERCOLINI, C.; ABETE, M. C. Presence of trace metals in aquaculture marine ecosystems of the northwestern Mediterranean Sea (Italy). **Environmental Pollution**, Oxford, v. 215, p. 77-83, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.096>>.

VIDAL-TORRADO, P.; OTERO, X. L.; FERREIRA, T.; SOUZA JÚNIOR, V. S.; MACIAS, F.; BÍCEGO, M.; GARCÍA-GONZÁLES, M. T. Solos de mangue: características, gênese e impactos Antrópicos. **Edafología**, Santiago de Compostela, v. 12, n. 3, p. 199-244, 2005.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979. Disponível em: <<http://doi.org/10.1021/ac50043a017>>.

THERA, J. C.; RUMBOLD, D. G. Biomagnification of mercury through a subtropical coastal food web off southwest Florida. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Hoboken, 33, n. 1, p. 65-73, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/etc.2416>>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 2005. **Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver, and zinc)**. Disponível em <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P1008GZA.TXT/>>. Acesso em 20 de janeiro de 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 1998. **Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em 10 de dezembro de 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 1990. **Criteria for choosing indicator species for ecological risk assessment at Superfund sites**. Disponível em <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em 10 de dezembro de 2017.

WANG, H.; WANG, J.; LIU, W. R.; YU, W.; SHEN, Z. Spatial variation, environmental risk and biological hazard assessment of heavy metals in surface sediments of the Yangtze River estuary. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 93, n. 1-2, p. 250-258, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.026>>.

WU, H.; LIU, J.; BI, X.; LIN, G.; FENG, C. C.; LI, Z.; QI, F.; ZHENG, T.; XIE, L. Trace metals in sediments and benthic animals from aquaculture ponds near a mangrove wetland in Southern China. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 117, n. 1-2, p. 486-491, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.026>>.

YAO, X. F.; ZHANG, J. M.; TIAN, L.; GUO, J. H. The effect of heavy metal contamination on the bacterial community structure at Jiaozhou Bay, China. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v. 48, n. 1, p. 71-78, 2017. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.bjm.2016.09.007>>.

YE, S.; LAWS, E. A.; WU, Q.; ZHONG, S.; DING, X.; ZHAO, G.; GONG, S. Pyritization of trace metals in estuarine sediments and the controlling factors: a case in Jiaojiang Estuary of Zhejiang Province, China. **Environmental Earth Sciences**, Nova York, v. 61, p. 973-982, 2010. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s12665-009-0416-7>>.

YE, F.; HUANG, X.; ZHANG, D.; TIAN, L.; ZENG, Y. Distribution of heavy metals in sediments of the Pearl River Estuary, Southern China: implications for sources and historical changes. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, v. 24, n. 4, p. 579-588, 2012.

ZHAO, L.; YOU, W.; HU, H.; HONG, W.; LIAO, X.; XIAO, S.; WANG, R.; CAI, J.; FAN, X.; TAN, Y.; HE, D. Spatial distribution of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Cd) in sediments of a coastal wetlands in eastern Fujian, China. **Journal of Forestry Research**, Harbin, v. 26, n. 3, p. 703-710, 2015. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s11676-015-0063-7>>.

ZHENG, N.; LIU, J.; WANG, Q.; LIANG, Z. Mercury contamination due to zinc smelting and chlor-alkali production in NE China. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 26, n. 2, p. 188-193, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.018>>.

ZHOU, Y. W.; ZHAO, B.; PENG, Y.S.; CHEN, G. Z. Influence of mangrove reforestation on heavy metal accumulation and speciation in intertidal sediments. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 60, n. 8, p. 1319-1324, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.03.010>>.

3. TEORES AMBIENTALMENTE DISPONÍVEIS E RISCO ECOLÓGICO DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE MANGUEZAL SOB AÇÃO ANTRÓPICA

RESUMO

As atividades urbana e industrial têm gerado carga diária de resíduos associados à metais pesados que são depositados no estuário do Rio Botafogo. Como consequência, há contaminação dos solos de manguezal do entorno, podendo ocasionar risco ao ecossistema, o que compromete o papel do rio como fonte de recursos naturais para as comunidades. Os objetivos do trabalho foram: 1. determinar os teores de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn em solos de manguezal do Rio Botafogo e associar sua distribuição aos atributos do solo e proximidade da fonte de contaminação, 2. verificar o grau de contaminação e o risco ecológico causado pelos metais. Amostras de solo foram coletadas (0-10 cm) em 66 pontos distribuídos a 3 e 30 metros da margem do rio, contemplando a variação de vegetação e condições físicas e químicas nas quais os solos estão submetidos. As variáveis pH, Eh, matéria orgânica total, condutividade elétrica e granulometria foram determinadas nas seções de 0-5 e 5-10 cm. Os teores de metais ambientalmente disponíveis foram determinados nas profundidades de 0-1, 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-7 e 7-10 cm e comparados com o background local e valores de referência mundiais. O índice de geoacumulação e o risco ecológico foram calculados para estimar o grau de contaminação e os riscos ao ecossistema. Verificou-se que o regime hidrodinâmico local foi determinante para a distribuição dos atributos químicos e físicos dos solos. Em ordem decrescente, os teores médios dos metais, na profundidade de 0-10 cm, foram: Cr (52,79) > Zn (40,8) > Pb (20,11) > Cu (15,88) > Ni (12,19) > Hg (4,61) e Cd (0,16 mg kg⁻¹). A argila e a MOS governam a distribuição de metais, e a proximidade da fonte industrial explica as variações nos teores de Hg. Cr e Hg foram superiores ao background local mas, apenas Hg ultrapassou os limites de referência de qualidade de sedimentos (ERL e PEL) em mais 6,5 vezes, indicando efeitos adversos possíveis à biota. De acordo com os índices de geoacumulação e o risco ecológico estimados os solos de manguezal do Rio Botafogo estão severamente contaminados por Hg. Estes dados de levantamento exploratório da contaminação por Hg nas áreas de manguezal são imprescindíveis para estudos direcionados à biodisponibilidade de Hg e riscos à biota.

Palavras-chave: Estuário. Índice de geoacumulação. Metal-traço. Poluição. Solos alagados.

ENVIRONMENTALLY AVAILABLE LEVELS AND ECOLOGICAL RISK OF HEAVY METALS IN MANGROVE SOILS UNDER ANTHROPIC ACTION

ABSTRACT

The urban and industrial activities have generated daily waste load associated with heavy metals that are deposited in the estuary of the Botafogo River. As a consequence, there is contamination of the surrounding mangrove soils, which can cause a risk to the ecosystem, which compromises the role of the river as a source of natural resources for the communities. The objectives of the study were: 1. to determine the levels of Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn in mangrove soils of the Botafogo River and to associate their distribution with soil attributes and proximity of source of contamination, 2. verify the degree of contamination and the ecological risk caused by metals. Soil samples were collected (0-10 cm) in 66 points distributed at 3 and 30 meters from the river bank, contemplating the variation of vegetation and the physical and chemical conditions in which the soils are submitted. The pH, Eh, total organic matter, electrical conductivity and granulometry variables were determined in the sections of 0-5 and 5-10 cm. The levels of environmentally available metals were determined at depths of 0-1, 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-7 and 7-10 and compared to the local background and world reference values. The geoaccumulation index and ecological risk were calculated to estimate the degree of contamination and the risks to the ecosystem. It was verified that the local hydrodynamic regime was determinant for the distribution of the chemical and physical attributes of the soils. In order of decreasing, the average contents of the metals, in depth of 0-10 cm, were: Cr (52.79) > Zn (40.80) > Pb (20.11) > Cu (15.88) > Ni (12.19) > Hg (4.61) and Cd (0.16 mg kg⁻¹). Clay and MOS govern the distribution of metals and the proximity of the industrial source explains the variations in Hg. Cr and Hg were higher than the local background, but only Hg exceeded the sediment quality reference limits (ERL and PEL) by 6.5 times, indicating possible adverse effects on biota. From the estimated geoaccumulation index and ecological risk, the mangrove soils of the Botafogo River are severely contaminated by Hg. These data of exploratory survey of Hg contamination in the mangrove areas are essential for studies aimed at the bioavailability of Hg and risks to biota.

Keywords: Estuary. Index of geoaccumulation. Metal-trace. Pollution. Flooded soils.

3.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento urbano e industrial acentuado nas áreas costeiras vem direcionando estudos para a verificação de contaminação dos manguezais, ecossistema de alta diversidade biológica e produtividade primária (CABRAL et al., 2016; LI et al., 2016; MIOLA et al., 2016) que cobre cerca de 70% da costa de regiões tropicais e subtropicais (NOËL et al., 2015). Metais pesados, especificamente, têm sido investigados nestes ambientes por apresentarem alta toxicidade e persistência, comprometendo os recursos biológicos locais e a saúde humana (NATESAN et al., 2014; RAJARAM et al., 2017; SUNDARAMANICKAM et al., 2016; WU et al., 2014; ZHAO et al., 2015).

Por se tratar de um ambiente deposicional, os manguezais recebem metais pesados oriundos de processos intempéricos e erosivos ocorridos no continente, caracterizando a fração de origem natural. Já os aportes antrópicos estão principalmente associados aos efluentes industriais (SHAIKE et al., 2014; YE et al., 2012), às atividades de aquicultura (ANTIZAR-LADISLAO et al., 2015; WU et al., 2017), aos resíduos de cultivos agrícolas (BAI et al., 2011) e aos esgotos domésticos (AL HAGIBI; AL-SELWI; AL-SHWAFI, 2018) circunvizinhos.

Solos e sedimentos de manguezal apresentam grande capacidade de reter metais pesados devido aos altos teores de matéria orgânica e de sulfetos (FONSECA et al., 2013; ZHOU et al., 2010). A condição de anoxia, típica de solos submetidos a longos períodos de alagamento, propicia a atividade de micro-organismos anaeróbios e processos de sulfidização (redução de sulfato) resultando no decréscimo das taxas de mineralização da matéria orgânica e formação de sulfetos, respectivamente. Metais podem ser complexados por compostos orgânicos ou sofrer (co)precipitação com sulfetos, atenuando a difusão dos elementos para outros compartimentos ambientais. Portanto, o solo destes ambientes funciona como um filtro geoquímico de metais pesados, servindo como um indicador das contaminações recente e pretérita. Entretanto, a estabilidade das frações orgânica e sulfídrica e, por consequência, a disponibilidade de metais pesados estão condicionadas às reações de oxirredução (pH e Eh), à granulometria do sedimento e à salinidade. Mudanças nestes atributos podem favorecer a liberação de metais pelo solo, tornando-o uma fonte secundária de contaminantes para o ambiente (BODIN et. al., 2013; BASTAMI et. al., 2014).

Para avaliar a contaminação de solos de manguezais por metais, muitos estudos adotam métodos de extração que não acessam metais da estrutura de silicatos, fase mineral de maior estabilidade, em que os elementos não estão disponíveis ao ambiente a médio e longo

prazos (LI et al., 2016; SUNDARAMANICKAM et al., 2016; RAJARAM et al., 2017). Inclusive este procedimento é recomendado por órgãos ambientais para comparação com valores de referência da qualidade de sedimentos e solos de ambientes costeiros por acessar metais que estão suscetíveis ao contato dos organismos mais sensíveis (CCME, 1999). A depender do nível de contaminação a que está submetido o manguezal, efeitos adversos à biota são observados (BANCI et al., 2017; BENALI et al., 2017; QUILLET et al., 2012), exigindo estimativas quanto ao risco ecológico e à saúde humana (LIU et al., 2014, LIU; MA; QU, 2015; NIEMEYER et al., 2016; RUMISHA et al., 2016).

As áreas de manguezal próximas ao estuário do Rio Botafogo sofrem forte pressão antrópica, com o desenvolvimento de atividades industriais e agrícolas nas margens do rio, além da presença de povoados que dependem dos recursos naturais do mangue (CPRH, 2003). Estas atividades podem contribuir sobremaneira para o aumento dos níveis de metais nos solos consequenciando na contaminação do ambiente.

Neste contexto, os objetivos do trabalho foram: i) determinar os teores de metais pesados em solos de manguezal do Rio Botafogo; ii) relacionar a distribuição horizontal e em profundidade de metais com os atributos físicos e químicos dos solos, bem como com a proximidade da fonte antrópica; iii) Avaliar a contaminação dos solos por meio de comparação com valores de referência, background geoquímico local e cálculo de índice de geoacumulação (Igeo); iv) Estimar os riscos ecológicos causados por cada metal (E_i) e pelo efeito sinérgico de todos os metais (PERI).

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Área de estudo

A área de manguezal, adjacente aos limites do estuário do Rio Botafogo, está situada na porção norte do litoral de Pernambuco (Figura 3.1A). O rio contém o principal reservatório de água para o abastecimento da população local e sua bacia hidrográfica (Bacia Botafogo-Arataca) corresponde a quase 35% do litoral norte (CPRH, 2003; SRH, 2001). Segundo a classificação de Köppen e Geiger, o clima da região é o tropical úmido do tipo As, com temperaturas entre 25 e 30°C e precipitação entre 1.300 e 2.200 mm ao ano (INPE, 2017). As marés são semi-diurnas e regulares com 2 preias-mar (maré alta) e 2 baixas-mar (maré baixa) em cada ciclo de maré, com amplitude variando de 1,0 m (marés de quadratura) a 2,2 m

(marés de sizígia). A geologia regional é representada por rochas do embasamento cristalino e recobrimentos de arenitos de granulometria média a fina (CPRH, 2003).

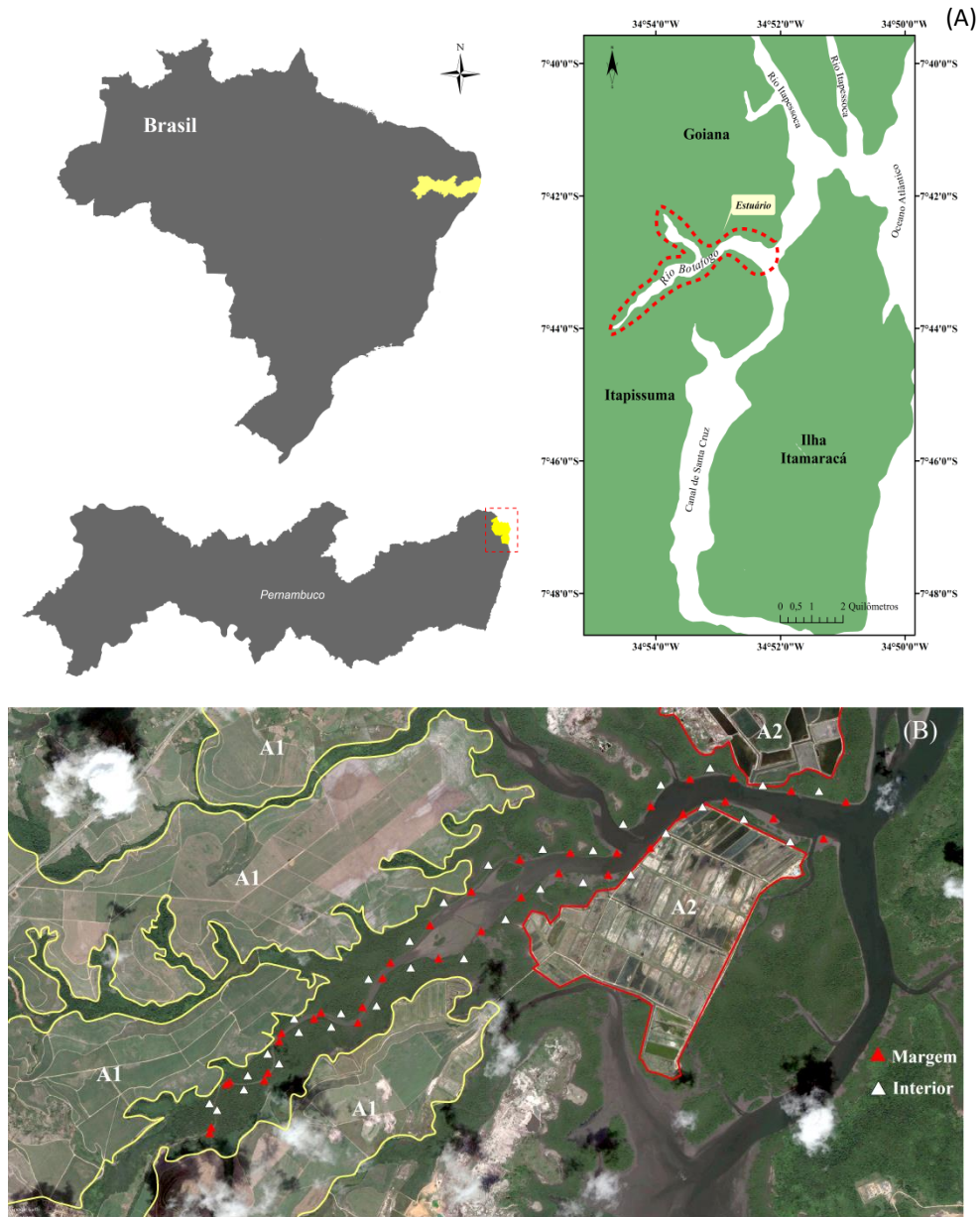


Figura 3.1. Localização da área de estudo (A); representação dos pontos de amostragem e indicação das atividades antrópicas próximas ao estuário do Rio Botafogo (A1 cultivo de cana-de-açúcar; A2 carcinocultura) (B).

Atividades industriais do setor químico ocupam o trecho superior do rio, destacando a indústria de soda-cloro presente na região desde a década de 60 (Figura 3.2). O cultivo de cana-de-açúcar e, com menor expressão, sistemas agrícolas de policultivo também são observados nos solos ao entorno. Nas margens próximas à foz, encontram-se atividades de carcinocultura e pesca artesanal.

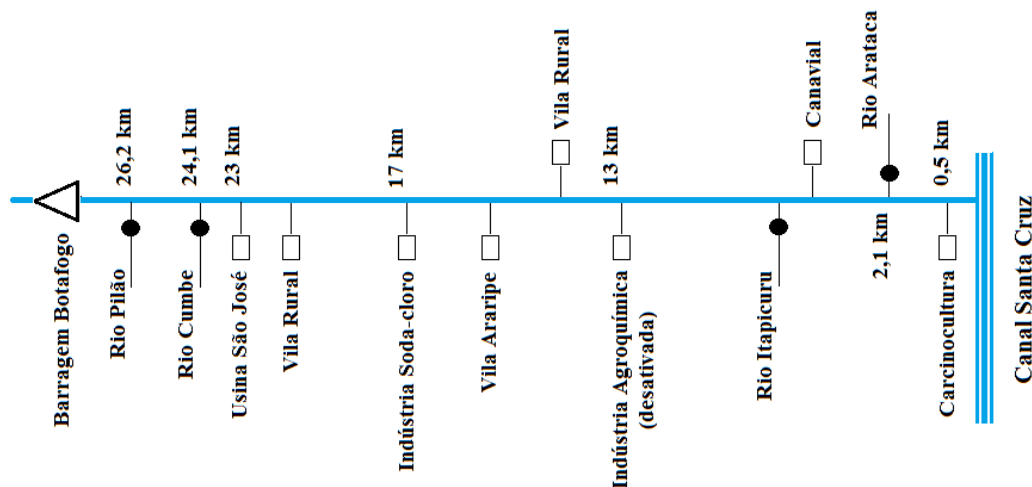


Figura 3.2. Diagrama unifilar do Rio Botafogo. Adaptado de CPRH (2003)

3.2.2 Amostragem, coleta e preparo das amostras de solo

Para a verificação da distribuição espacial dos metais pesados e da contaminação no manguezal do Rio Botafogo, foram coletadas em 66 pontos (distantes 500 m um do outro considerando a sinuosidade) amostras de solo (0-10 cm) distribuídas a 3 e 30 m de distância das margens esquerda e direita do rio (Figura 3.1B). Todos os pontos de coleta foram georreferenciados. A coleta foi realizada contemplando a variabilidade da vegetação de mangue. No trecho inferior (0,0 a 2,5 km da foz do rio) houve predomínio de *Rhizophora mangle*; no trecho médio (2,5 a 5,0 km da foz do rio), coexistência de *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia sp.*; e no trecho superior (5,0 a 7,5 km da foz), domínio de *Laguncularia racemosa*. Em cada ponto da amostragem, foram coletadas 6 amostras simples com tubos de pvc (\varnothing 100 mm) de 10 cm de comprimento. Os tubos contendo as amostras de solo foram transportados em caixa térmica contendo gelo para evitar alterações químicas das amostras. As coletas foram realizadas nas marés baixas de quadratura, no período de setembro a outubro de 2015.

Em laboratório, 4 amostras simples (0-10 cm) de cada ponto de coleta foram seccionadas em camadas 0-1, 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-7 e 7-10 cm para análise de metais. Posteriormente as amostras de mesma profundidade foram homogêneas, armazenadas em pote plástico e mantidas sob refrigeração ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) até o momento das análises.

As duas amostras restantes foram reservadas à análise granulométrica, condutividade elétrica e matéria orgânica, sendo seccionadas em camadas de 0-5 e 5-10 cm. As subamostras

de mesma profundidade foram homogeneizadas, secas a temperatura ambiente, destorroadas, quarteadas, tamisadas em peneira de malha de 2 mm e armazenadas.

3.2.3 Análises físicas e químicas

O potencial redox (Eh) das amostras de solo (a cada 5 cm) foi aferido em campo por meio de um equipamento de potencial de oxidação-redução (ORP) portátil contendo um eletrodo de platina previamente calibrado. As leituras foram corrigidas com a adição do potencial + 244 mV referente a eletrodo de referência de calomelano. A aferição de pH foi realizada no local de coleta com a prévia aferição do equipamento em padrões de 4,0 e 7,0.

Em laboratório, a matéria orgânica do solo (MOS) foi quantificada por termogravimetria, utilizando-se cinco gramas de solo seco (60°C) em mufla a 450°C por 2 horas (DAVIES, 1974). O teor total de MOS foi obtido por diferença entre as massas dos solos antes e após a combustão. A condutividade elétrica (CE) foi determinada em suspensão de solo e água ultra-pura (relação solo/solução de 1:5) em condutivímetro previamente calibrado (BIRCH et al., 2011). As frações granulométricas dos solos foram obtidas segundo método do densímetro utilizando como dispersante uma solução de hexametáfosfato de sódio e hidróxido de sódio (CAMARGO et al., 2009), em amostras de solo previamente tratadas para remoção de sais (lavagem com álcool a 60%) e matéria orgânica (oxidação com peróxido de hidrogênio a 15%).

Para os teores ambientalmente disponíveis (T-AD) de Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni e Zn, amostras de solo foram submetidas a digestão ácida 3051A (USEPA, 1998). Uma amostra de 0,500g de solo previamente seca a 35°C e pulverizada (0,15 mm) foi digerida com ácido nítrico (HNO₃) e ácido clorídrico (HCl) a 175°C por 4' 30" minutos em sistema fechado. Após a digestão, os extratos foram filtrados e diluídos para 25 ml com água ultrapura (18,2 mΩ.cm) em balões certificados. Os teores de metais nos extratos, exceto Hg, foram dosados por espectroscopia de emissão ótica com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. Os teores de Hg nos extratos foram determinados 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), comprimento de onda de 253,7 nm, utilizando o borohidreto de sódio a 0,2% como agente redutor.

O controle de qualidade da análise de metais ambientalmente disponíveis foi realizado utilizando-se amostras em branco e de solo certificado do *National Institute of Standards and*

Technology (NIST SAN JOAQUIN – 2709a). As recuperações obtidas para os metais estudados foram 110,6% (Cd), 104,5% (Cr), 114,4% (Cu), 104,1% (Hg), 95,8% (Pb), 88,8% (Ni) e 92,4% (Zn), com base nos valores lixiviados do solo certificado. Os limites de detecção da análise (LD) foram determinados utilizando a seguinte fórmula (INMETRO, 2010):

$$LD = X + t_{(n-1, 1-\alpha)} * S$$

Onde X significa a média dos valores de 10 amostras em branco, t é a distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra (n=10) e do grau de confiança, S refere-se ao desvio-padrão amostral dos brancos analisados. As análises foram realizadas em duplicata.

3.2.4 Avaliação da contaminação nos solos de manguezal do Rio Botafogo

3.2.4.1 Comparação com background e valores de referência mundiais

A contaminação nos solos de manguezal do Rio Botafogo foi avaliada por meio de comparação dos teores médios de metais encontrados (0 – 10 cm) com o background geoquímico obtido nos solos de manguezal do Rio Jaguaribe, localizado em Itamaracá – PE, área com menor interferência antrópica e inserida em contexto geológico semelhante.

Na ausência de legislação brasileira específica para solos e sedimentos de manguezal, valores de referência utilizados pelas agências ambientais canadense (TEL e PEL) e estadunidense (ERL e ERM) para avaliar a qualidade de sedimentos foram adotados para comparação. O Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), agência ambiental do Canadá, indica a utilização de dois valores para a avaliação da toxicidade de sedimentos marinhos e estuarinos: Threshold Effect Level (TEL) que se refere à concentração máxima do metal no sedimento em que nenhum efeito tóxico é observado e o Probable Effects Level (PEL) que é a concentração mínima do metal em que efeitos tóxicos são observados em espécies sensíveis. Os valores preconizados pela National Oceanic and Atmospheric Administration, Estados Unidos, são o ERL (Effects Range Low) que indica que em concentrações abaixo ou iguais ao percentil 10, os efeitos tóxicos são raramente verificados; e o ERM (Effects Range Median) que se refere à concentração do metal (percentil 50) acima da qual são verificadas, nos organismos mais sensíveis, respostas à toxicidade.

3.2.4.2 Índice de Geoacumulação (*Igeo*)

O índice de geoacumulação foi adotado para avaliar o grau de contaminação de solos ocasionado por metais pesados, de acordo com a equação (MULLER, 1979):

$$I_{geo} = \text{Log}_2 \frac{C_n}{(1,5 * B_n)}$$

Onde *Igeo* é o índice de geoacumulação para cada metal, *Cn* refere-se ao teor do metal *n* no solo analisado, *Bn* é o background geoquímico do elemento *n* (área de referência do Rio Jaguaribe, PE) e 1,5 é o fator de correção utilizado para corrigir efeitos litogênicos.

Com base nos índices de geoacumulação, foi possível categorizar o nível de contaminação ocasionado por cada metal nas seguintes classes: Classe 0: *Igeo* < 0 (solo não contaminado); Classe 1: 0 < *Igeo* < 1 (solo não contaminado a moderadamente contaminado); Classe 2: 1 < *Igeo* < 2 (solo moderadamente contaminado); Classe 3: 2 < *Igeo* < 3 (solo moderadamente a altamente contaminado); Classe 4: 3 < *Igeo* < 4 (solo altamente contaminado); Classe 5: 4 < *Igeo* < 5 (solo altamente a extremamente contaminado); Classe 6: *Igeo* > 5 (solo extremamente contaminado).

3.2.4.3 Risco Ecológico

O coeficiente de risco ecológico (*Ei*) foi calculado para estimar o risco ecológico de cada metal em estudo, conforme fórmula abaixo:

$$E_i = T_i \times f_i$$

Em que *Ti* é o fator de toxicidade do metal, *fi* é o índice de contaminação do metal. O fator toxicidade (*Ti*) para Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn é 30, 2, 5, 40, 5, 5 e 1, respectivamente (HAKANSON, 1980). Para a obtenção do *fi* são necessários os valores do metal nos solos em estudo (*Ci*) e em solos de uma área de referência (*Bi*). Para os metais analisados, o *Bi* encontrado foi de 0,17 mg kg⁻¹ (Cd); 30,1 mg kg⁻¹ (Cr); 19,3 mg kg⁻¹ (Cu); 0,07 mg kg⁻¹ (Hg); 8,7 mg kg⁻¹ (Ni); 18,6 mg kg⁻¹ (Pb) e 38,3 mg kg⁻¹ (Zn).

$$f_i = \frac{C_i}{B_i}$$

Os coeficientes de risco ecológico para cada metal foram interpretados da seguinte maneira: $E_i < 40$ (risco baixo), $40 < E_i < 80$ (risco moderado), $80 < E_i < 160$ (risco considerável), $160 < E_i < 320$ (risco alto) e $E_i > 320$ (risco muito alto) (HAKANSON, 1980).

O Potential Ecological Risk Index (PERI), que indica o risco ecológico causado pelo conjunto de metais, pode ser calculado a partir da fórmula seguinte:

$$PERI = \sum E_i$$

Os índices de risco ecológico obtidos foram categorizados em quatro grupos: $PERI < 150$ (potencial risco ecológico baixo), $150 \leq PERI < 300$ (potencial risco ecológico moderado), $300 \leq PERI < 600$ (potencial risco ecológico considerável) e $PERI \geq 600$ (potencial risco ecológico muito alto) (HAKANSON, 1980).

3.2.5 Análise dos dados

Médias, medianas, valores máximos, mínimos e coeficientes de variação foram calculados para os parâmetros físicos e químicos do solo. Para a interpretação dos dados de granulometria quanto aos processos hidrodinâmicos que governaram sua distribuição na área de coleta, foi adotado o diagrama triangular de Pejrup (1988) baseado em condições hidrodinâmicas. O triângulo é dividido em 4 grupos que correspondem a 4 condições hidrodinâmicas. O objetivo desta abordagem é compreender o processo de sedimentação baseando-se no gradiente de energia que ocorre ao longo do estuário e que influencia a distribuição de partículas dos solos de manguezal. Segundo a interpretação de Pejrup (1988), o grupo I indica condições hidrodinâmicas muito baixas (águas calmas), dificilmente encontradas em estuários e os grupos II a IV indicam condições hidrodinâmicas crescentes (níveis crescentes de turbulência). As letras A, B, C e D referem-se ao teor de areia dos solos em cada grupo.

Correlações de Pearson foram estabelecidas entre metais e atributos físicos e químicos dos solos, utilizando dados previamente testados quanto à normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk ao nível de 5%. Para as variáveis que não apresentaram distribuição normal, transformações box cox foram realizadas. Regressões lineares múltiplas foram utilizadas para

avaliar os efeitos dos atributos químicos e físicos do solo na distribuição de metais pesados nos solos. As variáveis participantes de cada modelo de predição (por metal) foram selecionadas a partir da análise de correlação (verificação de correlações significativas). Para o Hg, especificamente, as distâncias entre a fonte industrial e os pontos de amostragem foram consideradas no modelo de predição. Os modelos de regressão seguiram o método de seleção stepwise, adotando nível de significância de $p < 0,05$. A análise estatística e os gráficos foram obtidos utilizando os softwares STATISTICA 10 e Origin Pro8, respectivamente.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Atributos químicos e físicos

O valor médio de pH na camada de 0-5 cm indicou a predominância de solos com caráter neutro (Tabela 3.1). Cerca de 56% das amostras apresentaram pH variando de neutro (pH = 7) a levemente alcalino (pH \cong 8,1).

Tabela 3.1. Estatística descritiva dos atributos químicos e físicos dos solos de manguezal do Rio Botafogo

	pH	Eh mV	CE dS m ⁻¹	MOS	Argila
Profundidade 0-5 cm (n = 66)					
Média	7,1	136,0	14,5	229	551
Mediana	7,0	128,0	16,3	249	600
Máximo	8,1	337,0	20,4	315	812
Mínimo	6,3	1,0	2,3	24	25
DP ¹	0,4	59,1	4,6	57	191
CV (%) ²	6,2	43,3	32,0	25	34
Profundidade 5-10 cm (n = 66)					
Média	7,1	92,0	15,2	226	526
Mediana	7,2	101,0	16,9	237	583
Máximo	8,0	304,0	20,9	312	750
Mínimo	5,8	-74,0	2,9	29	63
DP ¹	0,3	83,1	4,7	57	175
CV (%) ²	4,6	90,5	31,0	25	33

¹DP: desvio padrão; ²CV: coeficiente de variação.

A mesma tendência foi verificada para a camada de 5 - 10 cm, evidenciando a homogeneidade do pH em profundidade. Dois fatores principais estão associados aos valores de pH elevados em solos de mangue submersos durante longos períodos: a presença de CaCO₃ biogênico e o consumo de prótons (H⁺) decorrente da redução dos agentes oxidantes (O₂, NO₃⁻, Mn⁴⁺, Fe⁺³, SO₄⁻²) durante a respiração microbiana (DU LAING et al., 2008; FERREIRA et al., 2010; OTERO et al., 2009).

Os potenciais redox (Eh) médios nas camadas de 0-5 e 5-10 cm caracterizaram os solos como subóxicos (> 100 e < 300 mV) e anóxicos (< 100 mV), respectivamente. A caracterização da camada superficial como subóxica é coerente, uma vez que as amostras analisadas a 5 cm da superfície, profundidade em que a difusão dos gases pode ter um menor impedimento, comparada às maiores profundidades, estão associadas a maior atividade de raízes de plantas e organismos fossoriais como caranguejos (ARAÚJO-JÚNIOR et al., 2016; FERREIRA et al., 2007).

Os valores médios de condutividade elétrica (CE) nas camadas de 0-5 e 5-10 cm foram próximos. Os coeficientes de variação (CV) acima de 30% em ambas as profundidades são justificados pela variação horizontal.

Mais de 80% dos valores de matéria orgânica variou entre 163 e 315 g kg⁻¹. Os teores altos são devido às condições do ambiente constantemente alagado, condicionando a decomposição anaeróbia da MOS, fato que resulta no seu acúmulo e manutenção (ADAME et al., 2016; KIDA et al., 2017). Os valores mais baixos de MOS (valores mínimos, Tabela 3.1) foram verificados em solo arenoso (areia: 956 g kg⁻¹).

A fração argila predominou nos solos (79% dos solos avaliados), não havendo variação elevada entre as camadas de 0-5 e 5-10 cm (Tabela 3.1). Os teores de areia foram elevados em alguns pontos em decorrência de processos hidrodinâmicos mais intensos.

A distribuição dos atributos químicos e físicos em função da posição está apresentada na figura 3.3. De maneira geral, observou-se que com o aumento da distância em relação à foz, o Eh sofreu incremento e o pH decresceu, relação verificada em outros manguezais (MACHADO et al., 2014; OTERO et al., 2009). Estas tendências são explicadas pela cota altimétrica menor e o regime de marés mais intenso e prolongado próximo à foz, resultando na diminuição do potencial redox e, conseqüentemente, elevação do pH. No trecho superior do manguezal (a 5,0 km de distância), em contrapartida, a posição fisiográfica (cotas mais elevadas em comparação com locais próximos à foz) associada à menor influência da maré podem favorecer a aeração do solo e a ocorrência de ambientes mais oxidantes (FERREIRA et al., 2010; MACHADO et al., 2014).

Não foram verificadas diferenças consistentes de pH e Eh entre solos da margem e interior (Figura 3.3). Embora haja uma tendência por valores superiores na margem, a variação entre áreas não ultrapassou 10% para pH. No caso do Eh, a variabilidade elevada entre os solos de cada área (CV margem: 42% ou CV interior: 50%) indicam que os processos de oxirredução não estão condicionados à posição do solo quanto à margem ou interior.

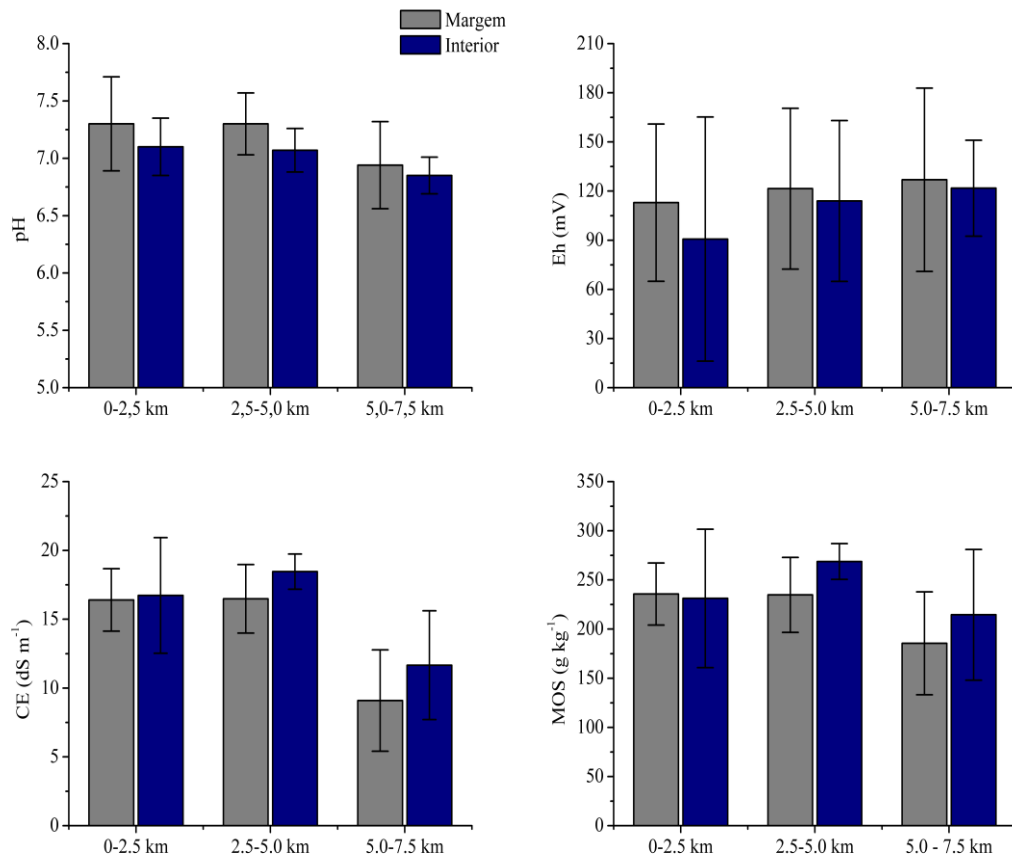


Figura 3.3. Valores médios para pH, Eh, CE e MOS (0-10 cm) de acordo com a distância entre os solos e a foz do rio: 0,0 - 2,5 km da foz (trecho inferior); 2,5 - 5,0 km da foz (trecho médio) e 5,0 - 7,5 km da foz (trecho superior). Colunas cinzas indicam médias dos solos na margem (3 m) e colunas azuis indicam médias dos solos no interior (30 m)

Semelhante ao pH, foi verificado incremento da CE em direção à foz confirmando o gradiente de condutividade elétrica verificado em estuários e explicado pela influência da água do mar (FERREIRA et al., 2010). A variação da CE parece explicar, em parte, as tendências observadas no pH ($r = 0,35$, $p < 0,01$): em solos próximos à foz, a presença de íons carbonato e bicarbonato provenientes da intrusão marinha pode contribuir para a elevação do pH (FERREIRA et al., 2010), inclusive nos solos em que predominaram condições subóxicas. Nesses casos íons de reação básica funcionam como um tampão à redução do pH decorrente da oxidação do meio. Em solos da porção superior do rio, esta relação é de menor magnitude já que os valores de CE são mais baixos. Adicionalmente, a diferença entre as cotas altimétricas dos solos próximos à foz e do trecho superior condicionam tempos de alagamento distintos, influenciando diretamente nas reações de oxirredução e no pH dos solos.

A matéria orgânica do solo (MOS) apresentou distribuição semelhante ao pH e CE: decréscimo nos teores, em g kg^{-1} , com o distanciamento da foz (Figura 3.3). Correlação

positiva e significativa foi observada entre MOS e CE ($r = 0,82$, $p < 0,01$). Segundo Kida et al. (2017), a salinidade exerce influência no acúmulo e manutenção da MOS em ambientes de mangue na medida em que substâncias húmicas são seletivamente floculadas em função da nível de salinidade, conduzindo à sua manutenção.

Valores médios de CE e MOS em solos da margem dos trechos médio e superior do manguezal foram inferiores em comparação ao interior (Figura 3.3). Em parte, estas diferenças podem ser explicadas pela maior densidade de vegetação observada no interior, resultando em maior aporte de material orgânico ao solo. Associado a isso, áreas mais distantes do leito do rio podem estar sujeitas a um menor fluxo de água em comparação com a margem, diminuindo o efeito de diluição na solução do solo, o que favorece a concentração de sais nestes locais.

Quanto à distribuição do tamanho do grão nas estações, de acordo com o triângulo de Pejrup (1988), os solos do trecho inferior (Figura 3.4a) predominaram no grupo II, indicando que o ambiente de sedimentação na área apresenta regime hidrodinâmico moderado, principalmente, porque a maioria dos solos está inserida nos sub-grupos (IID e IIC), ou seja, solos com teor de areia inferior a 50%.

Nos trechos médio e superior (Figura 3.4b e c), os solos foram classificados majoritariamente no grupo II (D e C) seguindo a mesma tendência dos solos mais próximos da foz.

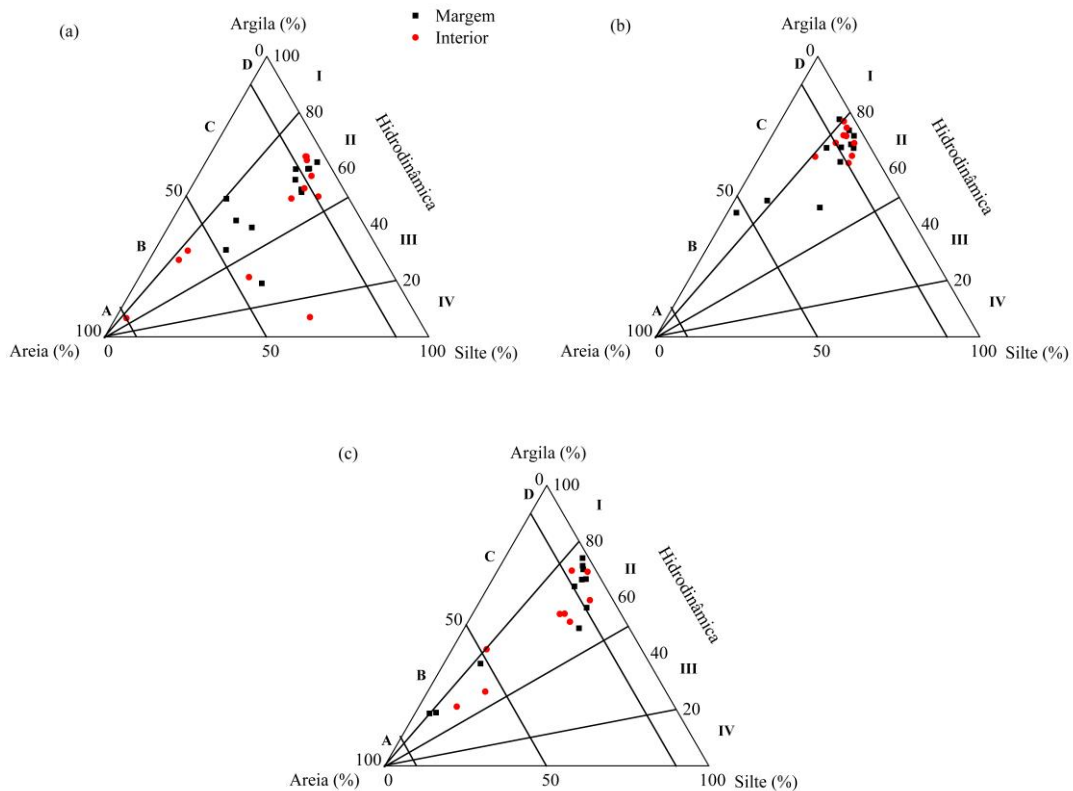


Figura 3.4. Diagrama triangular para areia-silte-argila indicando a condição hidrodinâmica dos solos de acordo com a distância em relação à foz do Rio Botafogo: 0-2,5 km (a), 2,5-5,0 (b) e 5,0-7,5 km (c). Quadrados de cor preta indicam solos coletados na margem e círculos de cor vermelha referem-se aos solos do interior

Embora seja reconhecido que em áreas próximas à desembocadura do rio e mais suscetíveis à ação das ondas do mar, os teores de areia em solos e sedimentos sejam elevados (ESSIEN; ANTAI; OLAJIRE, 2009), a predominância de partículas menores (argila) no trecho mais próximo à foz do rio pode ser explicada pela contribuição da geologia regional no aporte de sedimentos finos carreados pelo rio e pela geomorfologia da região. O Rio Botafogo é um tributário do Canal Santa Cruz que, por sua vez, é um complexo estuarino geomorfologicamente classificado como estuário tipo Ria, de origem tectônica, onde há formação de ilhas (SILVA et al., 2011). A Ilha de Itamaracá situa-se a jusante da foz do rio e funciona como uma barreira física à ação direta das ondas. Esta feição morfológica condiciona o regime hidrodinâmico de menor energia no local, favorecendo a sedimentação da argila e silte, inclusive próximo à desembocadura com apenas três amostras classificadas nos grupos III e IV (processos hidrodinâmicos de maior energia).

3.3.2 Distribuição de metais pesados nos solos de manguezal do Rio Botafogo

Verificou-se, em ordem decrescente, os seguintes teores médios, mg kg^{-1} , dos metais analisados (0-10 cm): Cr (52,79) > Zn (40,8) > Pb (20,11) > Cu (15,88) > Ni (12,19) > Hg (4,61) > Cd (0,16) (Tabela 3.2). Em profundidade, foi verificado que a variação dos metais entre as camadas foi de, no mínimo, 3,48% para Cu até o máximo de 15,82% para Cd. Por se tratar de um ambiente deposicional, o seccionamento das amostras de solo a cada centímetro foi escolhido para identificar possíveis contaminações recentes, ocorridas nas camadas mais superficiais. No entanto, os valores médios obtidos em cada camada (0-1, 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-7 e 7-10 cm) foram próximos, indicando que a análise de 0-10 cm seria adequada para estudos de metais no local, não ocorrendo efeito de diluição em seus valores.

Verificou-se que Cd, Cu, Hg e Zn apresentaram gradiente de concentração, com teores mais elevados em solos mais distantes da foz (trecho superior) (Figura 3.5); Cr, Ni e Pb seguiram a mesma tendência, no entanto, os valores entre os trechos médio e superior foram próximos.

Tabela 3.2. Estatística descritiva de metais pesados nos solos de manguezal do Rio Botafogo

Prof. cm		Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
		----- mg kg ⁻¹ -----						
0-1 (n=66)	Média ± DP ¹	0,17 ± 0,07	56,13 ± 15,72	16,13 ± 6,20	5,08 ± 3,18	13,34 ± 3,93	21,13 ± 5,86	46,76 ± 14,70
	(Mín-Máx) ²	(<LD-0,35)	(7,23-80,83)	(2,90-28,00)	(0,17-13,89)	(1,65-20,88)	(5,00-33,35)	(12,95-82,50)
1-2 (n=66)	Média ± DP	0,17 ± 0,07	57,88 ± 15,36	16,30 ± 6,43	4,97 ± 3,12	13,84 ± 4,39	22,30 ± 6,86	44,91 ± 14,42
	(Mín-Máx)	(<LD-0,35)	(7,45-79,50)	(1,25-27,68)	(0,17-15,15)	(1,83-21,78)	(4,00-39,10)	(9,28-70,35)
2-3 (n=66)	Média ± DP	0,16 ± 0,06	53,36 ± 15,51	16,61 ± 6,54	5,14 ± 3,42	12,33 ± 3,68	19,91 ± 5,33	41,22 ± 12,66
	(Mín-Máx)	(<LD-0,28)	(7,23-77,40)	(1,73-27,28)	(0,12-16,97)	(1,65-19,70)	(3,38-30,80)	(7,15-64,90)
3-4 (n=66)	Média ± DP	0,18 ± 0,06	48,96 ± 14,50	16,21 ± 6,07	4,37 ± 2,72	11,03 ± 3,24	19,54 ± 5,14	38,38 ± 11,40
	(Mín-Máx)	(<LD-0,33)	(3,38-69,98)	(2,13-26,98)	(0,12-13,63)	(1,08-17,13)	(3,70-28,10)	(6,38-65,68)
4-5 (n=66)	Média ± DP	0,21 ± 0,07	50,86 ± 13,10	15,48 ± 5,98	3,89 ± 2,44	11,08 ± 3,05	18,95 ± 4,84	40,19 ± 13,32
	(Mín-Máx)	(<LD-0,43)	(7,53-71,13)	(1,10-27,35)	(0,06-11,88)	(1,25-16,15)	(3,73-28,60)	(4,88-76,43)
5-7 (n=66)	Média ± DP	0,13 ± 0,06	50,85 ± 13,42	14,89 ± 5,74	4,38 ± 2,74	11,83 ± 3,19	19,16 ± 4,72	39,58 ± 11,91
	(Mín-Máx)	(<LD-0,30)	(4,58-73,35)	(<LD-25,58)	(0,17-13,46)	(1,55-18,23)	(4,30-28,60)	(4,83-66,95)
7-10 (n=66)	Média ± DP	0,14 ± 0,06	51,47 ± 14,45	15,54 ± 6,13	4,41 ± 2,78	11,85 ± 3,30	19,73 ± 5,27	34,37 ± 11,92
	(Mín-Máx)	(<LD-0,30)	(6,60-75,05)	(1,35-31,05)	(0,80-13,31)	(1,50-17,58)	(4,75-29,00)	(3,40-61,60)
0-10	Média ± DP	0,16 ± 0,03	52,79 ± 2,96	15,88 ± 0,55	4,61 ± 0,43	12,19 ± 0,99	20,10 ± 1,11	40,77 ± 3,81
	CV ³ (%)	15,82	5,61	3,48	9,36	8,14	5,52	9,35

¹DP: Desvio Padrão; ²Mín: mínimo, Máx: Máximo; ³CV: Coeficiente de Variação; Limites de detecção (LD): Cd = 0,001 mg L⁻¹; Cr = 0,093 mg L⁻¹; Cu = 0,043 mg L⁻¹; Hg = 0,0003 mg L⁻¹; Ni = 0,011 mg L⁻¹; Pb = 0,060 mg L⁻¹; Zn = 0,075 mg L⁻¹

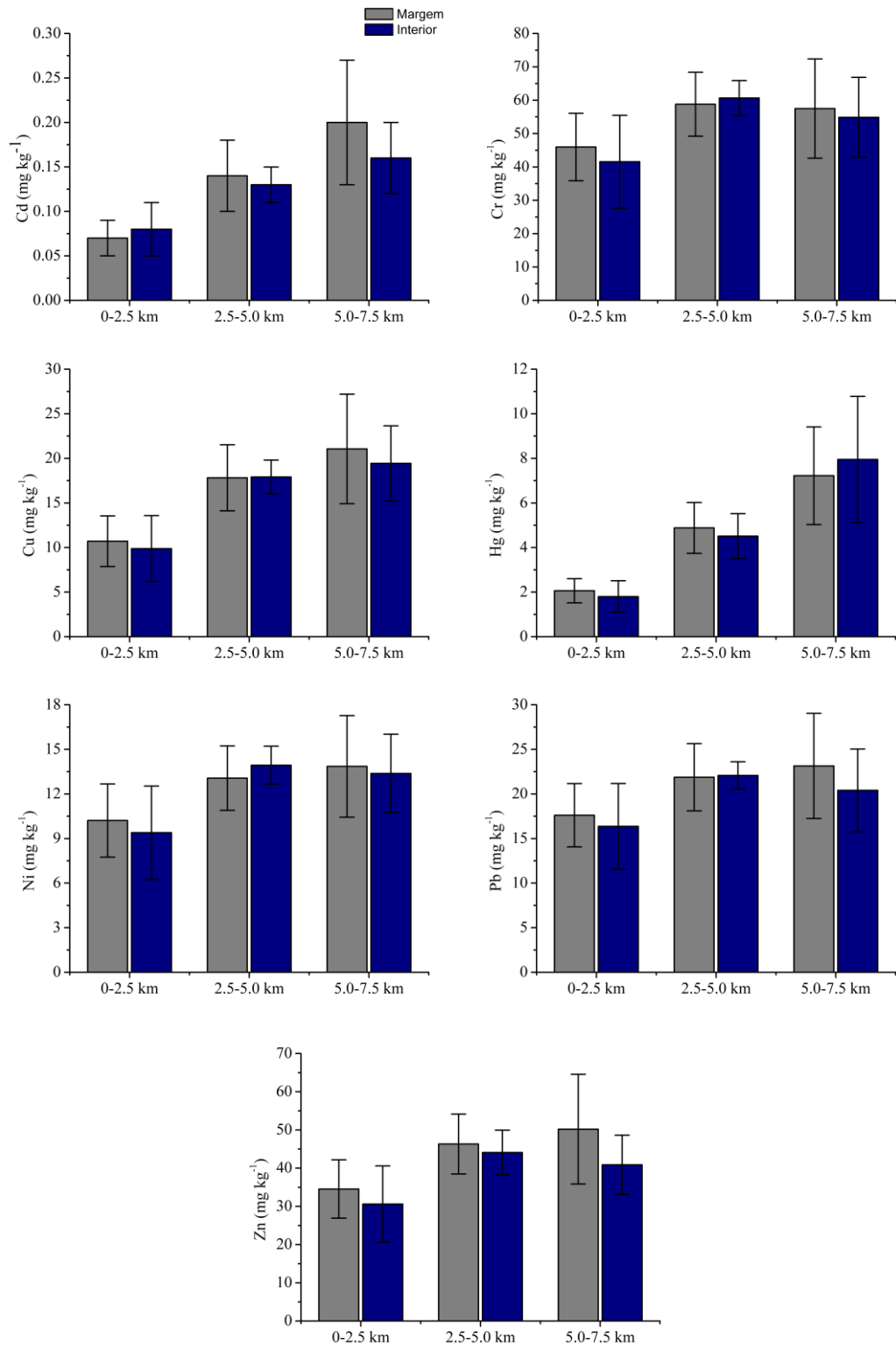


Figura 3.5. Valores médios (0-10 cm) para Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn de acordo com a distância entre os solos e a foz do rio: 0,0 - 2,5 km da foz (trecho inferior); 2,5 - 5,0 km da foz (trecho médio) e 5,0 - 7,5 km da foz (trecho superior). Colunas cinzas indicam médias dos solos na margem (3 m) e colunas azuis indicam médias dos solos no interior (30 m)

Para o Hg, especificamente, o gradiente de concentração pode estar relacionado à influência da indústria de soda cloro, que utiliza o metal no processo industrial, e situa-se cerca de 8,5 km de distância do último ponto de coleta. Esta hipótese corrobora a correlação positiva e significativa entre distância e Hg (Figura 3.6). Com o aumento da distância em relação à indústria, no trecho mais próximo à foz, os teores de Hg decresceram. A distribuição de metais pesados entre solos coletados na margem e no interior não apresentaram variações que indicassem qualquer acúmulo em função da posição.

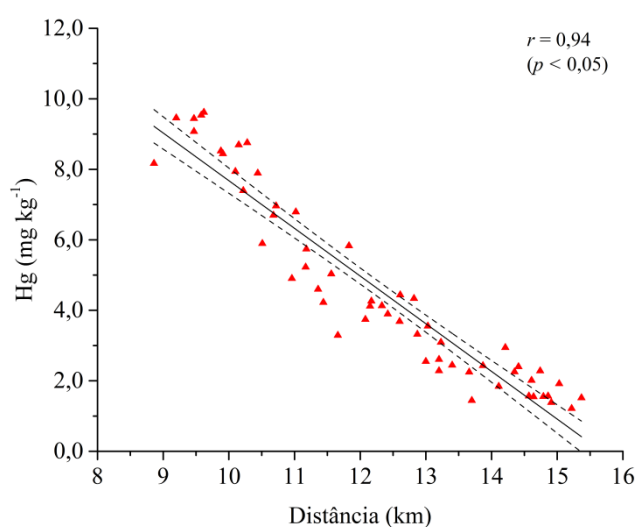


Figura 3.6. Relação entre os teores de Hg e a distância da fonte industrial para cada ponto de coleta ($N=66$)

Correlações positivas e significativas foram verificadas entre a argila e todos os metais estudados (Tabela 3.3), indicando a importância das partículas finas ($d \leq 0,002$ mm) na retenção de metais, desempenhando papel fundamental como filtro geoquímico nos ambientes costeiros (EL-SAID; YOUSSEF, 2013; SUNDARAMANICKAM et al., 2016), especialmente no manguezal do Rio Botafogo, com predominância de solos argilosos. Como esperado, correlações negativas foram encontradas entre areia e metais.

Tabela 3.3. Matriz de correlação entre atributos físicos e químicos e metais pesados (0-10 cm) analisados nos solos de manguezal do Rio Botafogo ($n = 66$)

Variáveis	pH	Eh	MOS	CE	Areia	Silte	Argila
Cd	-0,19	0,12	0,01	-0,30*	-0,46**	-0,04	0,53**
Cr	0,07	0,04	0,47**	0,22	-0,87**	0,25*	0,89**
Cu	-0,10	0,10	0,22	-0,11	-0,68**	0,12	0,73**
Hg	-0,20	0,12	0,06	-0,30*	-0,42**	-0,02	0,49**
Ni	-0,05	0,08	0,40**	0,10	-0,79**	0,27*	0,80**
Pb	0,06	0,03	0,45**	0,20	-0,86**	0,30*	0,87**
Zn	0,13	0,01	0,32**	0,08	-0,79**	0,23	0,81**

* $p < 0,05$; ** $p < 0,01$.

Cromo, Ni, Pb e Zn correlacionaram-se positivamente com a MOS. Neste ambiente, o acúmulo de MOS favorece a formação de complexos organometálicos estáveis, auxiliando na imobilização dos metais (NOËL et al., 2015). Entretanto, a estabilidade desta fração pode ser afetada por processos de drenagem locais, resultando na oxidação dos solos e decomposição aeróbia da MOS, liberando metais associados (KUMAR et al., 2013; OKORO et al., 2012).

Correlações não foram observadas entre MOS e Cd, Cu e Hg. Inclusive dois destes elementos (Cu e Hg) apresentam afinidade conhecida por compostos orgânicos (CHEN et al., 2015; MACHADO et al., 2016). Nestes casos, a fonte e o tipo de MOS podem influenciar na maior ou menor adsorção e/ou complexação de metais sendo, portanto, parâmetros mais adequados para avaliar a associação destes com a fração orgânica (CHAKRABORTY et al., 2015).

Embora os solos tenham apresentado pH de caráter neutro a levemente alcalino e Eh subóxico a anóxico, favorecendo a precipitação e co-precipitação de metais a sulfetos e adsorção à MOS e argila (DU LAING et al., 2009; OKORO et al., 2012; ZHANG et al., 2014), correlações entre pH, Eh e metais não foram encontradas. Este fato pode ser explicado pela condição homogênea dos solos quanto ao pH e Eh, sendo a argila e MOS os atributos de solo que governam a distribuição de metais pesados no estuário Botafogo.

Com base nas correlações significativas, modelos de regressão linear múltipla foram construídos para prever a distribuição de metais pesados no estuário Botafogo (Tabela 3.4).

Tabela 3.4. Modelos de regressão linear stepwise dos teores de metais ambientalmente disponíveis contra pH, Eh, condutividade elétrica (CE), matéria orgânica (MOS), areia, silte e argila dos solos na camada de 0-10 cm ($N = 66$)

Equação	R^2_{aj}
$Cd_{ad} = 0,239 - 0,011237 \text{ CE} + 0,000154 \text{ argila} - 0,000151 \text{ areia}$	0,624
$Cr_{ad} = 33,342 + 0,04416 \text{ argila} - 0,02085 \text{ areia}$	0,795
$Cu_{ad} = 3,101 + 0,023693 \text{ argila}$	0,504
$Hg_{ad}^* = 18,682 - 1,095 \text{ dist.} - 0,0004 \text{ areia}$	0,750
$Ni_{ad} = 3,301 + 0,014 \text{ argila} + 0,005058 \text{ silte}$	0,670
$Pb_{ad} = 5,712 + 0,023 \text{ argila} + 0,0007 \text{ silte}$	0,757
$Zn_{ad} = 53,841 - 0,096 \text{ MOS} - 0,037 \text{ areia} + 0,031 \text{ argila}$	0,706

Variáveis com nível de significância a 5% foram consideradas no modelo. * Para Hg, foi considerada a distância da fonte industrial

As variações observadas nos teores de Cr, Cu, Ni e Pb são explicadas pela argila, atributo físico com maior fator de predição para os referidos metais. Para Hg, a distância foi a principal variável explicativa da distribuição do metal. Embora tenha sido verificada correlação entre a argila e Hg, parece que este atributo tem uma importância secundária nas variações do metal. As demais variáveis contribuem em menor magnitude, sendo menos explicativas nos modelos de distribuição dos metais neste manguezal. Estes resultados corroboram a importância de investigar os fatores que governam a distribuição de metais em ambientes sob suspeita de contaminação, auxiliando na identificação ou na confirmação de possíveis fontes poluidoras, como o caso do Hg.

3.3.3 Avaliação da contaminação no manguezal do Rio Botafogo

3.3.3.1 Comparação com background local e valores de referência mundiais

Enquanto Cd, Cu, Ni, Pb e Zn apresentaram valores similares aos da área de referência indicando a origem natural destes elementos, os teores de Cr e Hg foram cerca de 1,8 e 65 vezes superiores aos seus respectivos backgrounds (Tabela 3.5).

Tabela 3.5. Teores médios de metais pesados ($mg \text{ kg}^{-1}$) em solos de manguezal do Rio Botafogo e comparação com o background local e valores de referência internacionais

Local	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Estuário Botafogo (Brasil) ¹	0,16	52,8	15,9	4,6	12,3	20,1	40,8
Background regional ²	0,17	30,1	19,3	0,07	8,7	18,6	38,3
SQGs (TEL) ³	0,7	52,3	18,7	0,1	15,9	30,2	124,0
SQGs (PEL) ³	4,2	160,0	108,0	0,7	42,8	112,0	271,0
ERL ⁴	1,2	81,0	34,0	0,1	20,9	46,7	150,0
ERM ⁴	9,6	370,0	270,0	0,7	51,6	218,0	410,0

¹Presente trabalho; ²Concentrações de metais em manguezal sob mesmo contexto geológico e com menor interferência antrópica; ³TEL: Threshold Effect Level/ PEL: Probable Effect level (CCME,1999); ⁴ERL: Effects Range Low/ ERM: Effects Range Median (Long et al.,1995).

Parte dos teores de Cr provavelmente estão associados aos fertilizantes e defensivos que contêm este metal como impureza (SILVA et al., 2017; NAVA et al., 2011) e que são aplicados nos canaviais circunvizinhos.

Teores de Hg vem sendo investigados no Rio Botafogo desde a década de 80, devido à atividade de uma indústria de soda-cloro que utiliza células eletrolíticas de Hg no processo de separação do Cl e Na, formando uma amálgama com este último. Após a separação do cloro e Na, o Hg pode ser reciclado dentro do processo produtivo ou descartado. Os efluentes da indústria foram lançados no leito do Rio Botafogo. Nos anos 80, a CETESB e a CPRH realizaram um levantamento acerca dos teores de Hg nos sedimentos e constataram a contaminação (CPRH, 1981). Outros estudos foram realizados posteriormente, no entanto, com número reduzido de amostras (GONDIM, 2015; LIMA et al., 2009; MARINS; PAULA-FILHO.; MAIA, 2004). Na presente investigação, a amostragem densa permitiu a verificação de um gradiente de concentração (Figura 3.5), com valores máximos de 17 mg kg^{-1} , teores até então não registrados no local. A relação entre a distância e os teores de Hg (Figura 3.6) e o modelo de regressão ajustado (Tabela 3.4) indicam que a contaminação por Hg em todas as áreas avaliadas é proveniente da indústria de soda-cloro. Teores de Hg elevados, como os verificados no manguezal avaliado, são encontrados em áreas próximas às indústrias de soda-cloro de outras localidades, contaminando sedimentos, solos, recursos hídricos, biota e seres humanos (BLOOM et al., 2003; ULLRICH et al., 2007a; ULLRICH et al., 2007b; WANG; DRISCOL, 1995; ZHENG et al., 2011).

Ao comparar os teores de metais com os valores de referência da qualidade do sedimento, utilizados no Canadá e Estados Unidos e, atualmente, adotados como uma referência mundial para estudos preliminares de contaminação e potencial de toxicidade de sedimentos e solos de ambientes costeiros, observou-se que Cd, Cu, Ni, Pb e Zn estiveram abaixo dos limites TEL (limite mais conservativo) e ERL, ou seja, foram inferiores à concentração máxima indicada em que efeitos adversos não são observados. O teor de Cr ultrapassou o limite TEL, no entanto, foi inferior ao PEL, demonstrando que efeitos tóxicos são possíveis, mas improváveis. O teor médio de Hg excedeu o PEL e ERL em mais 6,5 vezes, o que indica a ocorrência provável de efeitos tóxicos às espécies mais sensíveis do ambiente. Vale destacar também que pode existir o efeito sinérgico de metais, elevando a toxicidade do solo e apresentando efeitos deletérios aos organismos em valores inferiores ao TEL e ERL (LONG et al., 1995).

3.3.3.2 Índice de geoacumulação (Igeo) e risco ecológico

O índice de geoacumulação (Igeo) calculado confirmou a contaminação por Hg nos solos de manguezal (Figura 3.7). O índices de geoacumulação de Hg nos trechos inferior, médio e superior foram categorizados nas classes 5 e 6, que referem-se a solos altamente a extremamente contaminados e solos extremamente contaminados, respectivamente. Mesmo nos solos próximos à foz do rio, com teores mais baixos de Hg (média = 1,93 mg kg⁻¹), a contaminação é elevada. Os Igeos dos demais metais estiveram na classe 0, indicando que os solos estão livre de contaminação.

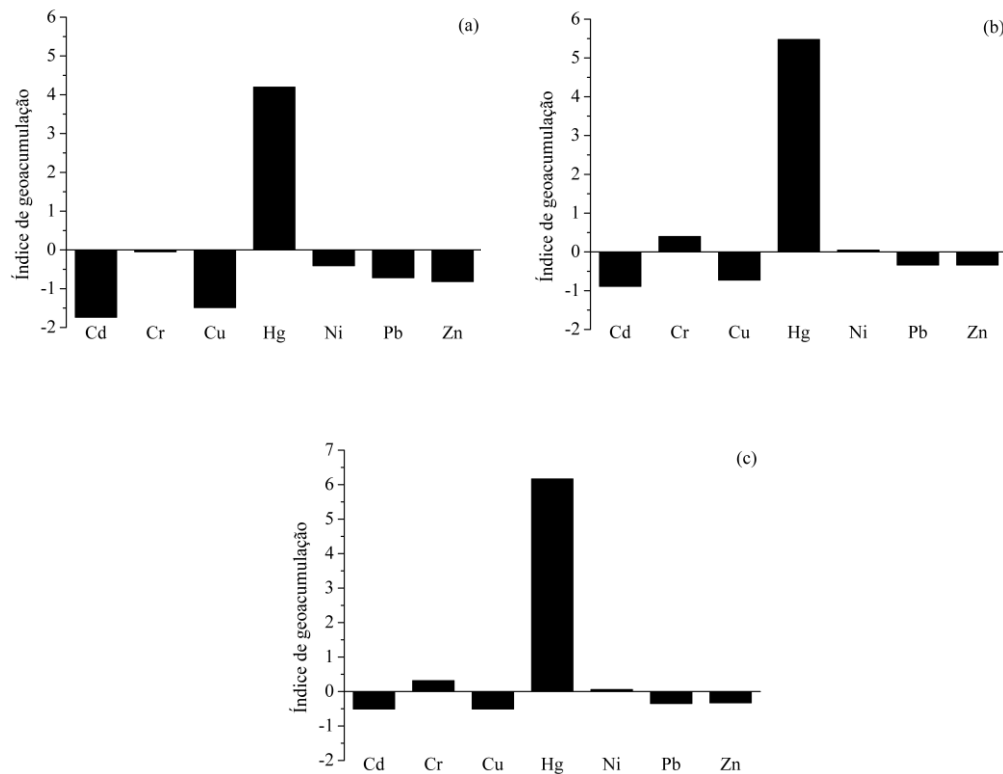


Figura 3.7. Índices de geoacumulação calculados para Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn em solos localizados nos trechos de 0 a 2,5 km, 2,5-5,0 km e 5,0-7,5 km de distância em relação à foz

A partir da estimativa dos fatores de risco ecológico para cada metal (Tabela 3.6) observou-se que Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn representam baixo risco ecológico ($E_i < 40$) para o manguezal do Rio Botafogo.

Tabela 3.6. Índice de risco ecológico de metais pesados nos solos de manguezal do Rio Botafogo

Local	E_i						$PERI$	
	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb		Zn
0-2,5 km*	14,12	2,91	2,67	1.102,19	5,63	4,57	0,85	1.132,93
2,5-5,0 km	24,71	3,97	4,63	2.686,31	7,74	5,90	1,18	2.734,44
5,0-7,5 km	31,69	3,74	5,25	4.325,63	7,83	5,87	1,19	4.381,21

*Considerando a foz do Rio Botafogo como referência.

Mercúrio apresentou o maior fator de risco ecológico, dentre os metais estudados, oferecendo risco muito alto à manutenção do ecossistema. A soma dos fatores de risco, considerando todos os solos avaliados, evidencia um potencial risco ecológico muito alto ($PERI > 600$), caracterizando um cenário de poluição por Hg, o que pode resultar em contaminação de matrizes biológicas (ULLRICH et al., 2007b).

Os solos de manguezal apresentam condições favoráveis à entrada do Hg na cadeia trófica, seja pela presença de organismos metiladores, bactérias redutoras de sulfato, redutoras de ferro e metanogênicas (JANSSEN et al., 2016; SONKE et al., 2013; ZENG et al., 2016), que mediam o processo de ligação do Hg a grupos metil (CH_3) formando espécies orgânicas do metal, de alta toxicidade, seja pelos processos de bioacumulação e biomagnificação ocorridos, que acumulam o Hg nos organismos em diferentes níveis tróficos, podendo chegar no topo da cadeia trófica, trazendo riscos de intoxicação ao ser humano (KEHRIG et al., 2011). No caso do manguezal do Rio Botafogo, os teores de Hg nos solos já indicaram uma contaminação elevada e os riscos à manutenção do ecossistema são prováveis. Há necessidade, porém, de investigações *in situ* acerca da dinâmica do metal nestes solos, bem como a exposição de organismos ao contaminante. O presente estudo poderá balizar investigações acerca do risco potencial à saúde humana em comunidades ribeirinhas que utilizam os recursos naturais do manguezal e, em menor magnitude (dada à frequência de exposição menor), consumidores dos produtos da pesca artesanal no local (ostras, caranguejos, peixes, mariscos), comercializados nos municípios vizinhos como Igarassu, Itamaracá e Itapissuma.

3.4 CONCLUSÕES

Variações observadas nos atributos físicos e químicos nos solos de manguezal do Rio Botafogo são condicionadas pelos processos hidrodinâmicos e geomorfológicos ocorridos na área. Dentre os atributos, a argila e MOS governam a distribuição de metais pesados nos solos. Para o Hg, a proximidade da fonte também exerceu influência nas variações do metal no estuário.

Foi verificada contaminação elevada por Hg em todo o manguezal do Botafogo, por meio do uso de valores de referência locais e do índice de geoacumulação (Igeo). Os teores de Hg nos solos oferecem alto risco à saúde do ambiente avaliado (risco ecológico muito alto), podendo ocasionar efeitos deletérios à biota.

Estudos referentes à biogeoquímica do Hg, bem como análises de risco à saúde humana são mandatórios para elucidar aspectos acerca da biodisponibilidade do elemento e contaminação de organismos vivos do local. Estas informações permitirão avaliar os impactos decorrentes da contaminação por Hg ao ecossistema e à comunidade ribeirinha que depende economicamente dos recursos naturais da região.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE (CPRH). **Diagnóstico Socioambiental do Litoral Norte de Pernambuco**. Recife, 2003. 214p.

AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE (CPRH). **Estudo de mercúrio nas águas e estuário do rio Botafogo-Pernambuco: fase 1- Estudo preliminar**. Recife, 1981.

ADAME, M. F.; FRY, B. Source and stability of soil carbon in mangrove and freshwater wetlands of the Mexican Pacific coast. **Wetlands Ecology and Management**, Dordrecht, v. 24, n. 2, p. 129-137, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11273-015-9475-6>>.

ANTIZAR-LADISLAO, B.; MONDAL, P.; MITRA, S.; SARKAR, S. K. Assessment of trace metal contamination level and toxicity in sediments from coastal regions of West Bengal, eastern part of India. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 101, n. 2, p. 886-894, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.014>>.

ARAÚJO JÚNIOR, J. M. C.; FERREIRA, T. O.; SUAREZ-ABELENDA, M.; NÓBREGA, G. N.; ALUQUERQUE, A. G. B. M.; BEZERRA, A. C.; OTERO, X. L. The role of bioturbation by *Ucides cordatus* crab in the fractionation and bioavailability of trace metals in tropical semiarid mangroves. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 111, n. 1-2, p. 194-202, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.011>>.

BAI, J.; XIAO, R.; CUI, B.; ZHANG, K.; WANG, Q.; LIU, X.; GAO, H.; HUANG, L. Assessment of heavy metal pollution in wetland soils from the young and old reclaimed regions in the Pearl River Estuary, South China. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 159, p. 817-824, 2011. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.11.004>>.

BANCI, K. R. S.; MORI, G. M.; OLIVEIRA, M. A.; PAGANELLI, F. L.; PEREIRA, M. R.; PINHEIRO, M. A. A. Can environmental pollution by metals change genetic diversity? *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) as a study case in Southeastern Brazilian mangroves. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 116, n. 1-2, p. 440-447, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.039>>.

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**, Oxford, v. 81, n. 1, p. 262-267, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.029>>.

BENALI, I.; BOUTIBA, Z.; GRANDJEAN, D.; ALENCASTRO, L. F.; ROUANE, H. O.; CHÈVRE, N. Spatial distribution and biological effects of trace metals (Cu, Zn, Pb, Cd) and organic micropollutants (PCBs, PAHs) in mussels *Mytilus galloprovincialis* along the Algerian west coast. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 115, p. 539-550, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.12.028>>.

BIRCH, G. F.; VANDERHAYDEN, M.; OLMOS, M. The nature and distribution of metals in soils of the Sydney estuary catchment, Australia. **Water, Air & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 216, n. 1-4, p. 581-604, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-010-5551-x>>.

BLOOM, N. S.; PREUS, E.; KATON, J.; HILTNER, M. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 479, n. 2, p. 233-248, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01550-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01550-7)>.

BODIN, N.; N'GOM-KÂ, R.; KÂ, S.; THIAW, O. T.; TITO DE MORAIS, L.; LE LOC'H, F.; ROZUEL-CHARTIER, E.; AUGER, D.; CHIFFOLEAU, J. F. Assessment of trace metal contamination in mangrove ecosystems from Senegal, West Africa. **Chemosphere**, Oxford, v. 90, n. 2, p. 150-157, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.019>>.

CABRAL, L.; LACERDA JÚNIOR, G. V.; SOUSA, S. T. P.; DIAS, A. C. F.; CADETE, L. L.; ANDREOTE, F. D.; HESS, M.; OLIVEIRA, V. M. Anthropogenic impact on mangrove sediments triggers differential responses in the heavy metals and antibiotic resistomes of microbial communities. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 216, p. 460-469, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.078>>.

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 Agrônomo de Campinas**. Campinas, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic Life**. Winnipeg, 1999 (atualizado em 2002).

CHAKRABORTY, P.; SARKAR, A.; VUDAMALA, K.; NAIK, R.; NATH, B. N. Organic matter—a key factor in controlling mercury distribution in estuarine sediment. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 173, p. 302-309, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.10.005>>.

CHEN, W.; HABIBUL N.; LIU, X. Y.; SHENG, G. P.; YU, H. Q. FTIR and synchronous fluorescence heterospectral two-dimensional correlation analyses on the binding characteristics of copper onto dissolved organic matter. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 49, n. 4, p. 2052-2058, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/es5049495>>.

DAVIES, B. E. Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 38, n. 1, p. 150-151, 1974. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1974.03615995003800010046x>>.

DU LAING, G.; DE VOS, R.; VANDECASTEELE, B.; LESAGE, E.; TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G. Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt Estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 77, n. 4, p. 589-602, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.10.017>>.

DU LAING, G.; RINKLEBE, J.; VANDECASTEELE, B.; MEERS, E.; TACK, F. M. G. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 407, n. 13, p. 3972-3985, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.025>>.

EL-SAID, G. F.; YOUSSEF, D. H. Ecotoxicological impact assessment of some heavy metals and their distribution in some fractions of mangrove sediments from Red Sea, Egypt. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 185, n. 1, p. 393-404, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10661-012-2561-9>>.

ESSIEN, J. P.; ANTAI, S. P.; OLAJIRE, A. A. Distribution, seasonal variations and ecotoxicological significance of heavy metals in sediments of cross river estuary mangrove swamp. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 197, n. 1-4, p. 91-105, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-008-9793-x>>.

FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Redox processes in mangrove soils under *Rhizophora mangle* in relation to different environmental conditions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 71, n. 2, p. 484-491, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2006.0078>>.

FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L. SOUZA JÚNIOR, 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). **Journal of Soils and Sediments**, Heidelberg, v. 10, n. 6, p. 995-1006, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11368-010-0224-4>>.

FONSECA, E. M.; BAPTISTA NETO, J. A.; SILVA, C. G.; MCALISTER, J. J.; SMITH, B. J.; FERNANDEZ, M. A. Stormwater impact in Guanabara Bay (Rio de Janeiro): evidences of seasonal variability in the dynamic of the sediment heavy metals. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 130, p. 161-168, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2013.04.022>>.

GONDIM, J. E. R. G. **Análise exploratória dos diferentes impactos antropogênicos nos estuários de Pernambuco**. 2015. 109 f. Dissertação (Mestrado em Biometria e Estatística Aplicada) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

AL HAGIBI, H. A.; AL-SELWI, K. M.; AL-SHWAFI, N. A. Study of heavy metals contamination in mangrove sediments of the Red Sea coast of Yemen from al-Salif to Bab-el-Mandeb strait. **Journal of Ecology & Natural Resources**, v. 2, n.1, 2018.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. **Water Research**, Oxford, v. 14, n. 8, p. 975-1001, 1980. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)>.

KEHRIG, H. A.; MALM, O.; PALERMO, E. F. A.; SEIXAS, T. G.; BAÊTA, A. P.; MOREIRA, I. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na baía de Guanabara. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 377-384, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000300003>>.

KIDA, M.; TOMOTSUNE, M.; IIMURA, Y.; KINJO, K.; OHTSUKA, T.; FUJITAKE, N. High salinity leads to accumulation of soil organic carbon in mangrove soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 177, p. 51-55, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.074>>

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos analíticos (DOQ-CGCRE-008)**. Brasília, 2010. 20p. (revisão 3).

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). **Centro de previsão de tempo e estudos climáticos**. Disponível em <<http://www.cptec.inpe.br/>>. Acesso em 20 de dezembro de 2017.

JANSSEN, S. E.; SCHAEFER, J. K.; BARKAY, T.; REINFELDER, J. R. Fractionation of mercury stable isotopes during microbial methylmercury production by iron-and sulfate-reducing bacteria. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 50, n. 15, p. 8077-8083, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.6b00854>>.

KUMAR, M.; FURUMAI, H.; KURISU, F.; KASUGA, I. Potential mobility of heavy metals through coupled application of sequential extraction and isotopic exchange: comparison of leaching tests applied to soil and soakaway sediment. **Chemosphere**, Oxford, v. 90, n. 2, p. 796-804, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.082>>.

LIMA, A. C. G.; MOTTA, M.; DA SILVA, V. L.; DA SILVA, M. C. L.; FERREIRA, J. M. Monitoramento da qualidade e avaliação da contaminação por mercúrio na água e sedimentos do rio Botafogo, PE, Brasil. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 4, n. 2, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.95>>.

LI, R.; XU, H.; CHAI, M.; QIU, G. Y. Distribution and accumulation of mercury and copper in mangrove sediments in Shenzhen, the world's most rapid urbanized city. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 188, n. 2, p. 87, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10661-016-5103-z>>.

LIU, J.; MA, K.; QU, L. Ecological risk assessments and context-dependence analysis of heavy metal contamination in the sediments of mangrove swamp in Leizhou Peninsula, China. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 100, p. 224-230, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.08.046>>.

LIU, J.; WU, H.; 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**, Amsterdam, v. 119, p. 136-142, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2014.02.009>>.

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. **Environmental Management**, Nova York, v. 19, n. 1, p. 81-97, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF02472006>>.

MACHADO, W.; BORRELLI, N. I.; FERREIRA, T. O.; MARQUES, A. G. B.; OSTERRIETH, M.; GUIZAN, C. Trace metal pyritization variability in response to mangrove soil aerobic and anaerobic oxidation processes. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 79, n. 1-2, p. 365-370, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.11.016>>.

MACHADO, W.; SANDERS, C. J.; SANTOS, I. R.; SANDERS, L. M.; SILVA-FILHO, E. V.; LUIZ-SILVA, W. Mercury dilution by autochthonous organic matter in a fertilized mangrove wetland. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 213, p. 30-35, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.02.002>>.

MARINS, R. V.; PAULA FILHO, F. J.; MAIA, S. R. R. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, p. 763-770, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S010040422004000500016>>.

MIOLA, B.; DE MORAIS, J. O.; DE SOUZA PINHEIRO, L. Trace metal concentrations in tropical mangrove sediments, NE Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 102, n. 1, p. 206-209, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.039>>.

MULLER, G. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. **Umschau**, Frankfurt, v. 79, p. 778-783, 1979.

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**, Nova York, v. 72, n. 4, p. 1255-1270, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12665-014-3043-x>>.

NAVA, I. A.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; NACKE, H.; GUERINI, V. L.; SCHWANTES, D. Disponibilidade dos metais pesados tóxicos cádmio, chumbo e cromo no solo e tecido foliar da soja adubada com diferentes fontes de NPK+ Zn. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 5, p. 884-892, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S14130542011000500004>>.

NIEMEYER, J. C.; MOREIRA-SANTOS, M.; RUTGERS, M.; NOGUEIRA, M. A.; SILDA, E. M.; SOUSA, J. P. Ecological Risk Assessment of a Metal-Contaminated Area in the Tropics. Tier II: Detailed Assessment. **PLoS One**, San Francisco, v. 10, n. 11. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0141772>>.

NOËL, V.; MORIN, G.; JUILLOT, F.; MARCHAND, C.; BREST, J.; BARGAR, J. R.; MUÑOZ, M.; MARAKOVIC, G.; ARDO, S.; BROWN JR.; G. E. Ni cycling in mangrove sediments from New Caledonia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 169, p. 82-98, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.07.024>>.

OKORO, H.; FATOKI, O. S.; ADEKOLA, F. A.; XIMBA, B. J.; SNYMA, R. G. A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments. **Open Access Scientific Reports**, v. 1, n. 3, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4172/scientificreports.181>>.

OTERO, X. L.; FERREIRA, T. O.; HUERTA-DÍAZ, M. A.; PARTITI, C. S. M.; SOUZA JÚNIOR, V. S.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananea—SP, Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v. 148, n. 3-4, p. 318-335, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.10.016>>.

PEJRUP, M. The triangular diagram used for classification of estuarine sediments: a new approach. In: BOER, P. L.; VAN GELDER, A. V.; NIO, S. D. **Tide-influenced sedimentary environments and facies**. Dordrecht: Reidel Publishing Company, 1988. p. 289-300.

QUILLET, L.; BESAURY, L.; POPOVA, M.; PAISSÉ, S.; DELOFFRE, J.; OUDDANE, B. Abundance, diversity and activity of sulfate-reducing prokaryotes in heavy metal-contaminated sediment from a salt marsh in the Medway Estuary (UK). **Marine Biotechnology**, Nova York, v. 14, p. 363-381, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10126011-9420-5>>.

RAJARAM, R.; GANESHKUMAR, A.; VINOCHKUMAR, S.; RAMESHKUMAR, S. Multivariate statistical and GIS-based approaches for toxic metals in tropical mangrove ecosystem, southeast coast of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 189, n. 6, p. 288, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10661175980-9>>.

RUMISHA, C.; MDEGELA, R. H.; KOCHZIUS, M.; LEERMAKERS, M.; ELSKENS, M. Trace metals in the giant tiger prawn *Penaeus monodon* and mangrove sediments of the Tanzania coast: Is there a risk to marine fauna and public health?. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 132, p. 77-86, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.05.028>>.

SHAIKE, M. M.; NATH, B.; BIRCH, G. F. Partitioning of trace elements in contaminated estuarine sediments: the role of environmental settings. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 110, p. 246-253, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.09.007>>.

SECRETARIA ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS (SRH). **Plano Estadual de Recursos Hídricos – Documento Síntese**. Recife, 2001. 215p.

SILVA, F. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; ARAÚJO, P. R. M. Environmental risk of trace elements in P-containing fertilizers marketed in Brazil. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, Temuco, v. 17, n. 3, p. 635-647, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4067/S0718-95162017000300007>>.

SILVA, J. B.; GALVÍNICO, J. D.; CORRÊA, C. B.; SILVA, D. G.; MACHADO, C. C. C. Classificação Geomorfológica dos Estuários do Estado de Pernambuco (Brasil) com Base em Imagens do LANDSAT 5/TM. **Revista Brasileira de Geografia Física**, Recife, v. 4, n. 1, p. 118-133, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/1984-2295.20110001>>.

SONKE, J. E.; HEIMBÜRGER, L. E.; DOMMERGUE, A. Mercury biogeochemistry: paradigm shifts, outstanding issues and research needs. **Comptes Rendus Geoscience**, Paris, v. 345, n. 5-6, p. 213-224, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.crte.2013.05.002>>.

SUNDARAMANICKAM, A.; SHANMUGAN, N.; CHOLAN, S.; KUMARESAN, S.; MADESWARAN, P.; BALASUBRAMANIAN, T. Spatial variability of heavy metals in estuarine, mangrove and coastal ecosystems along Parangipettai, Southeast coast of India. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 218, p. 186-195, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.048>>.

ULLRICH, S.; LLYUSHCHENKO, M. A.; TANTON, T. W.; USKOV, G. A. Mercury contamination in the vicinity of a derelict chlor-alkali plant. Part I: Sediment and water contamination of Lake Balkyldak and the River Irtysh. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 381, n. 1-3, p. 1-16, 2007a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.02.033>>.

ULLRICH, S.; LLYUSHCHENKO, M. A.; TANTON, T. W.; USKOV, G. A. Mercury contamination in the vicinity of a derelict chlor-alkali plant: part II: contamination of the aquatic and terrestrial food chain and potential risks to the local population. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 381, n. 1-3, p. 290-306, 2007b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.02.020>>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 1998. **Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em 10 de dezembro de 2017.

WANG, W.; DRISCOLL, C. T. Patterns of total mercury concentrations in Onondaga Lake, New York. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 29, n. 9, p. 2261-2266, 1995. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/es00009a016>>.

WU, H.; LIU, J.; BI, X.; LIN, G.; FENG, C. C.; LI, Z.; QI, F.; ZHENG, T.; XIE, L. Trace metals in sediments and benthic animals from aquaculture ponds near a mangrove wetland in Southern China. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 117, n. 1-2, p. 486-491, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.026>>.

WU, Q.; TAM, N. F. Y.; LEUNG, J. Y. S.; ZHOU, X.; FU, J.; YAO, B.; HUANG, X.; XIA, L. Ecological risk and pollution history of heavy metals in Nansha mangrove, South China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 104, p. 143-151, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.02.017>>.

YE, F.; HUANG, X.; ZHANG, D.; TIAN, L.; ZENG, Y. Distribution of heavy metals in sediments of the Pearl River Estuary, Southern China: implications for sources and historical changes. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, v. 24, n. 4, p. 579-588, 2012. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60783-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60783-3)>.

ZENG, L.; LUO, G.; HE, T.; GUO, Y.; QIAN, X. Effects of sulfate-reducing bacteria on methylmercury at the sediment–water interface. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, v. 46, p. 214-219, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.05.018>>.

ZHANG, Q.; YAN, C.; LIU, J.; LU, H.; DUAN, H.; DU, J.; WANG, W. Silicon alleviation of cadmium toxicity in mangrove (*Avicennia marina*) in relation to cadmium compartmentation. **Journal of Plant Growth Regulation**, Nova York, v. 33, n. 2, p. 233-242, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00344-013-9366-0>>.

ZHAO, L.; YOU, W.; HU, H.; HONG, W.; LIAO, X.; XIAO, S.; WANG, R.; CAI, J.; FAN, X.; TAN, Y.; HE, D. Spatial distribution of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Cd) in sediments of a coastal wetlands in eastern Fujian, China. **Journal of Forestry Research**, Harbin, v. 26, n. 3, p. 703-710, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11676-015-0063-7>>.

ZHENG, N.; LIU, J.; WANG, Q.; LIANG, Z. Mercury contamination due to zinc smelting and chlor-alkali production in NE China. **Applied geochemistry**, Oxford, v. 26, n. 2, p. 188-193, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.018>>.

ZHOU, Y. W.; ZHAO, B.; PENG, Y.S.; CHEN, G. Z. Influence of mangrove reforestation on heavy metal accumulation and speciation in intertidal sediments. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 60, n. 8, p. 1319-1324, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.03.010>>.

4. DISPONIBILIDADE E BIOACUMULAÇÃO DE MERCÚRIO (Hg) EM SOLOS DE MANGUEZAL CONTAMINADOS POR INDÚSTRIA DE SODA-CLORO

RESUMO

Solos contaminados por mercúrio podem trazer sérios impactos ao ambiente e à saúde humana devido à alta toxicidade e capacidade de sofrer metilação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica. Os solos de manguezal do Rio Botafogo destacam-se por apresentar os teores de mercúrio mais elevados dentre os solos de áreas costeiras no Brasil, resultantes da contaminação por resíduos de uma indústria de soda-cloro. O estudo teve como objetivos: (i) determinar os teores de Hg total e nos compartimentos mineral e orgânico em perfis de solo sob duas vegetações distintas (ii) avaliar a disponibilidade de Hg para o ambiente; (iii) determinar os teores de Hg em espécies vegetais (*Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*) e ostra (*Crassostrea rhizophorae*), bem como avaliar a transferência do metal no solo para a biota. Perfis de solo (0-50 cm) foram coletados de acordo com um gradiente de concentração de Hg e sob as duas principais espécies vegetais predominantes: *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*. Os teores de Hg total, solúvel em água (Hgsa), solúvel em ácido estomacal (Hgsae), organo quelatado (Hgoq), elementar (Hge), ligado a sulfeto (Hgs) e os atributos pH, Eh, matéria orgânica do solo (MOS) e granulometria foram determinados nas seções de 0-4, 4-8, 8-12, 12-16, 16-20, 20-30, 30-40 e 40-50 cm. Para investigar os impactos da contaminação por Hg no ecossistema, foram determinados os teores totais de Hg em ostras e plantas e calculados o fator de acumulação sedimento-biota (FASB) e o coeficiente de acumulação biológica (CAB), respectivamente. As distribuições de Hg em profundidade não apresentaram um padrão uniforme e estão relacionadas às variações de argila e MOS. Frações biodisponíveis de Hg (Hgsa e Hgsae) estiveram abaixo do limite de detecção. Hg elementar (Hge) predominou em todos os perfis de solo, independente da vegetação, indicando baixa disponibilidade do elemento para o ambiente. Mercúrio complexado pela matéria orgânica (Hgoq) foi encontrado em camadas superficiais, indicando mobilidade moderada do metal nestes locais. Os dados não foram conclusivos para apontar diferenças quanto à distribuição e disponibilidade de Hg em função da vegetação. Os teores de Hg nas matrizes biológicas sofreram incremento com o aumento dos teores do metal no solo, entretanto, os FASB e CAB foram baixos em virtude, principalmente, da associação provável do Hg do solo com fases organominerais mais estáveis. Os teores de Hg em ostras não oferecem risco à saúde humana. Os resultados deste trabalho servirão como base para a elucidação de aspectos relacionados à biogeoquímica do Hg em manguezais, onde os solos desempenham função fundamental como dreno do metal em locais sob contaminação.

Palavras-chave: Estuário. *Laguncularia racemosa*. Cloro-álcali. Metal pesado. Poluição. *Rhizophora mangle*.

AVAILABILITY AND BIOACCUMULATION OF MERCURY (Hg) IN MANGROVE SOILS CONTAMINATED BY SODA-ALKALI INDUSTRY

ABSTRACT

Soils contaminated by mercury can have serious impacts on the environment and human health due to their high toxicity and ability to undergo methylation and biomagnification along the trophic chain. The mangrove soils of the Botafogo River stand out because they present the highest mercury contents among the soils of coastal areas in Brazil, resulting from the contamination by waste from a soda-alkali industry. The objective of the study was to: (i) determine the total Hg and mineral and organic compartments in soil profiles under two distinct vegetation (ii) evaluate the availability of Hg to the environment; (iii) determine the levels of Hg in plant species (*Rhizophora mangle* and *Laguncularia racemosa*) and oyster (*Crassostrea rhizophorae*), as well as evaluate the transfer of the metal in the soil to the biota. Soil profiles (0-50 cm) were collected according to a Hg concentration gradient and under the two main predominant plant species: *Rhizophora mangle* and *Laguncularia racemosa*. The content of total Hg, soluble in water (Hgsa), soluble in stomach acid (Hgsae), chelated organism (Hgoq), elemental (Hge), bound to sulfide (Hgs) and attributes pH, Eh, soil organic matter MOS) and granulometry were determined in the sections of 0-4, 4-8, 8-12, 12-16, 16-20, 20-30, 30-40 and 40-50 cm. In order to investigate the impacts of Hg contamination on the ecosystem, the total Hg levels in oysters and plants were determined and the sediment-biota accumulation factor (SBAF) and the biological accumulation coefficient (BAC) were calculated, respectively. The Hg distributions in depth did not present a uniform pattern and are related to the variations of clay and MOS. Bioavailable fractions of Hg (Hgsa and Hgsae) were below the limit of detection. Elementary Hg (Hge) predominated in all soil profiles, independent of vegetation, indicating low availability of the element to the environment. Mercury complexed by organic matter (Hgoq) was found in superficial layers, indicating moderate mobility of the metal at these sites. The data were not conclusive to indicate differences in the distribution and availability of Hg as a function of vegetation. The Hg levels in the biological matrices increased with the increase of the metal contents in the soil, however, the SBAF and CAB were low due mainly to the probable association of soil Hg with more stable organomineral phases. Hg levels in oysters pose no risk to human health. The results of this study will serve as a basis for the elucidation of aspects related to Hg biogeochemistry in mangroves, where soils play a fundamental role as metal drainage in contaminated sites.

Keywords: Estuary. *Laguncularia racemosa*. caustic soda production. Heavy metal. Pollution. *Rhizophora mangle*.

4.1 INTRODUÇÃO

A produção de soda cloro é uma das fontes antropogênicas mais importantes de Hg para o ambiente, causando a contaminação de solos via emissão atmosférica e descarte de efluentes nos cursos d'água (GIBICAR et al., 2009; ULLRICH et al., 2007; ZHENG et al., 2011). Embora, as células eletrolíticas de Hg tenham sido substituídas por técnicas alternativas em diversas localidades, o contaminante persiste longos períodos no ambiente, como nos solos de manguezal do Rio Botafogo, situado na região nordeste do Brasil.

Uma indústria de soda cloro opera na proximidade do estuário do Rio Botafogo desde 1963 e estima-se que até 1987 a produção de soda cáustica e cloro tenha gerado cerca de 0,95 t ano⁻¹ de Hg, totalizando 22 toneladas do metal despejada na forma de resíduo líquido no Rio Botafogo, estimativa baseada em dados fornecidos pela indústria (MEYER, 1996). Investigação realizada pela CETESB (1984) a respeito das perdas de Hg durante o processo produtivo indicaram que 53% do metal foi perdido na forma de efluente diretamente despejado no rio (ano de referência: 1983, com 2.683 kg de Hg total), indicando que no período de 1964-1987, o aporte de Hg pode ter alcançado 35 toneladas.

Já em 1981, a CETESB e o CPRH (CPRH, 1981) avaliaram os teores de mercúrio em sedimentos, efluentes, organismos e água e verificaram contaminação em todos os compartimentos, atribuída ao despejo da indústria. Em 1984, foi realizado um novo monitoramento pelos órgãos ambientais estaduais e observaram-se teores ainda mais elevados, detectados à jusante do ponto de descarte do efluente industrial (MIRANDA; SILVA, 2011). Estudo comparativo entre teores de Hg nos sedimentos do Rio Botafogo (2,7 mg kg⁻¹) e sedimentos de outros estuários do Brasil indicou que os teores do metal neste estuário são os mais elevados de toda a costa brasileira, com valores quase 15 vezes maiores que a média (0,185±0,3) (MARINS et al., 2004).

Embora estudos relacionados à contaminação ambiental por Hg tenham sido realizados no estuário do Rio Botafogo (MARINS et al., 2004), são escassos os trabalhos que averiguem os compartimentos orgânicos e minerais aos quais o Hg está associado, bem como a biodisponibilidade para os organismos nesta área costeira. Por se tratar de um *hotspot* de Hg em nível nacional, a análise em organismos vivos é mandatória para avaliar os impactos ambientais, bem como predizer prováveis cenários de poluição e futuras avaliações de risco à saúde humana.

Os objetivos deste trabalho foram (i) determinar os teores de Hg total e nos compartimentos minerais e orgânicos em perfis de solo sob duas vegetações distintas (ii)

avaliar o potencial de disponibilidade de Hg para o ambiente; (iii) verificar teores de Hg em espécies vegetais (*Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*) e ostra (*Crassostrea rhizophorae*), bem como avaliar a transferência do metal no solo para a biota local.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Local de estudo, amostragem e coleta

O manguezal sob estudo está inserido no estuário do Rio Botafogo, localizado na zona costeira norte de Pernambuco, Brasil (34°50' – 34°54' W/ 7°42' – 7°44'S) (Figura 4.1A). Este rio é o principal tributário da Bacia Botafogo-Arataka, responsável por parte do abastecimento de água da Região Metropolitana do Recife (RMR) (CPRH, 2003) e é fonte de recursos pesqueiros (pesca e coleta de moluscos e crustáceos) para as comunidades ribeirinhas. A fonte poluidora de Hg dista cerca de 8 km das áreas de manguezal de franja, às margens do Rio Botafogo.

Perfis de solo (0-50 cm) foram coletados em 6 estações de coleta contemplando 2 extratos de vegetação predominantes do manguezal: *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*. A seleção das estações foi baseada nos gradientes de concentração de Hg verificados nos solos sob as duas vegetações segundo dados de investigação prévia no local (capítulo 2). Portanto, foram escolhidas 3 estações de coleta (5 m²) para cada vegetação: estações 1R (Hg \cong 1,50 mg kg⁻¹), 2R (Hg \cong 4,00 mg kg⁻¹) e 3R (Hg \cong 6,50 mg kg⁻¹) sob *Rhizophora mangle* e estações 1L (Hg \cong 2,80 mg kg⁻¹), 2L (Hg \cong 4,50 mg kg⁻¹) e 3L (Hg \cong 8,00 mg kg⁻¹) sob *Laguncularia racemosa* (Figura 4.1B). As estações mais contaminadas (3R e 3L) encontram-se a, aproximadamente, 8 km de distância da indústria, ao passo que as estações com baixa contaminação (1R e 1L) estão 16 km distantes da fonte de Hg. As coletas foram realizadas entre janeiro e fevereiro de 2017, final do período seco, em marés baixas de quadratura.

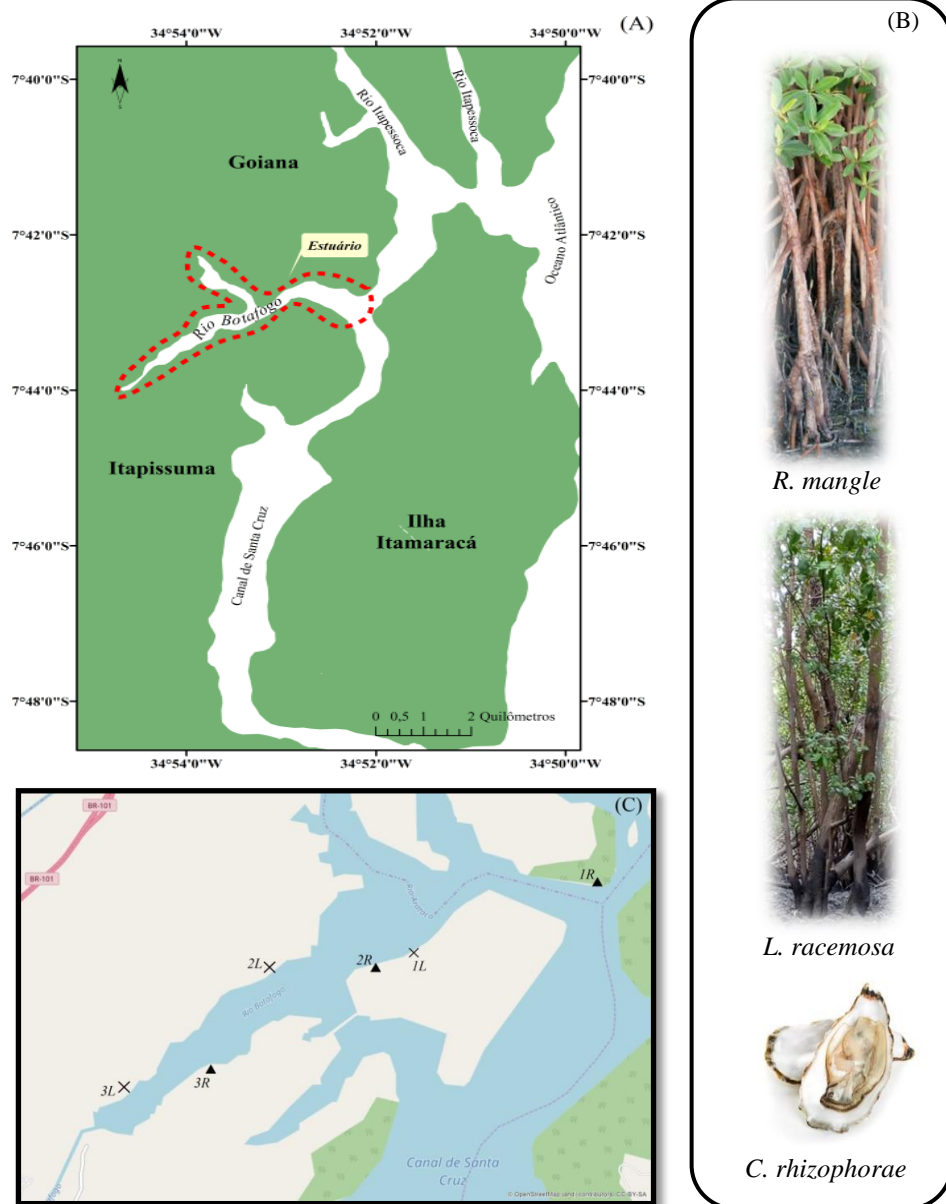


Figura 4.1. Localização da área de estudo com estações de coleta sob *Rhizophora mangle* (1R, 2R e 3R) e *Lagularia racemosa* (1L, 2L e 3L) (A e C); espécies vegetais de mangue e bivalve coletadas nas estações de estudo (B)

Em cada estação foram coletadas quatro amostras simples, utilizando tubos PVC, com 50 mm de diâmetro e 50 cm de profundidade, acoplados a um amostrador específico para solos inundados (Figura 4.2A). As amostras foram transportadas nos tubos de coleta na posição vertical e em caixa térmica com gelo para preservar as propriedades químicas das amostras (Figura 4.2B).



Figura 4.2. Amostrador específico para solos inundados (trado “josefina”) (A); armazenamento das amostras de solo em caixas térmicas na posição vertical (B); determinação de pH e Eh no campo a cada profundidade do perfil (C)

Foram coletadas amostras de planta e ostra (Figura 4.1B). Cerca de 50 a 60 folhas do terceiro ramo de três árvores adultas (*Rhizophora mangle* ou *Laguncularia racemosa*) e 20 ostras, com padronização do tamanho (4 a 5 cm de comprimento), foram selecionadas em campo, considerando três repetições biológicas por estação. Não houve coleta de ostra na estação 3L, devido à ausência da espécie no local. Para a estimativa da umidade de *Crassostrea rhizophorae*, foram coletados indivíduos nas estações para formar três amostras compostas com 10 unidades cada. As amostras foram transportadas em caixa térmica com gelo.

4.2.2 Preparo das amostras

Em laboratório, os perfis de solo coletados foram seccionados nas camadas 0-4 cm, 4-8 cm, 8-12 cm, 12-16 cm, 16-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm e 40-50 cm. As amostras de solo de cada profundidade foram homogeneizadas, acondicionadas em pote plástico e armazenadas a 4°C.

As folhas foram submetidas à lavagem com água corrente seguida de tríplice lavagem com água ultrapura. Posteriormente, secas em estufa a 35°C até apresentar peso constante. O material vegetal foi triturado em moinho de facas Willey e armazenado em ambiente seco e arejado. As ostras coletadas foram abertas com o auxílio de uma espátula e o tecido mole (comestível) foi retirado e armazenado em saco tipo ziploc a -20°C. O material foi liofilizado por 48 h, homogeneizado e macerado em almofariz de ágata antes da análise.

4.2.3 Caracterização química e física do solo

O potencial redox (Eh) e pH das amostras de solo em cada profundidade foram determinados em campo por meio de um equipamento de potencial de oxidação-redução (ORP) portátil contendo eletrodo de platina previamente calibrado (Figura 4.2C). As leituras foram corrigidas com a adição do potencial + 244 mV referente a um eletrodo de referência de calomelano. A medição de pH foi realizada no local de coleta com a aferição do equipamento em padrões de 4,0 e 7,0.

A matéria orgânica do solo (MOS) foi quantificada por termogravimetria, utilizando-se 5 (cinco) gramas de solo seco (60°C) em mufla a 450°C por 2 horas (DAVIES, 1974). O teor total de MOS foi obtido por diferença entre as massas dos solos antes e após a combustão. As frações granulométricas dos solos foram obtidas segundo método do densímetro, utilizando como dispersante uma solução de hexametáfosfato de sódio e hidróxido de sódio (CAMARGO et al., 2009), em amostras previamente tratadas para remoção de sais (lavagem com álcool a 60%) e matéria orgânica (oxidação com peróxido de hidrogênio a 15%).

4.2.4 Análises geoquímicas do solo

4.2.4.1 Hg total

Para os teores totais de Hg, amostras de solo foram submetidas à digestão ácida 3051A (USEPA, 1998). Uma amostra de 0,500g de solo previamente seca a 35°C e pulverizada ($\leq 0,15$ mm) foi digerida com ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl) a 175°C por 4' 30" em sistema fechado. Após a digestão, os extratos foram filtrados e diluídos com água ultrapura (18,2 m Ω .cm) em balões certificados. Posteriormente foi adicionada solução de permanganato de potássio a 5% em cada extrato e o volume ajustado para 25 ml. Os extratos foram armazenados em frascos de borossilicato.

O controle de qualidade da análise de Hg total foi realizado utilizando-se amostras em branco e de material certificado do *National Institute of Standards and Technology* (NIST - New York/New Jersey Waterway Sediment) com concentração conhecida do elemento ($3,4 \pm 0,5$ mg kg⁻¹). A recuperação obtida para Hg foi de 96%, indicando que o método é adequado para a determinação de Hg total. As análises foram realizadas em duplicata.

4.2.4.2 Extração sequencial de Hg em solos

O protocolo seguido foi baseado na metodologia desenvolvida por Bloom et al. (2003) para solos e sedimentos contaminados por Hg, extraíndo espécies de Hg solúvel em água (Fração Hg_{sa}), Hg solúvel em ácido estomacal (Fração Hg_{sae}), Hg organo-quelutado (Fração Hg_{oq}), Hg elementar (Fração Hg_e) e Hg ligado a sulfetos (Fração Hg_s). Foram utilizados de 1,00 g a 2,00g de solo úmido. A descrição das etapas de extração segue abaixo:

Fração Hg_{sa}: Extraída com 25 mL de água ultrapura sob agitação contínua por 18 h a temperatura ambiente. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 20 minutos e filtradas. Em seguida, foram adicionados 0,5 mL de cloreto de bromo (solução contendo brometo de sódio, bromato de sódio e ácido clorídrico) no extrato filtrado. Posteriormente a amostra foi submetida à lavagem com 20 mL do extrator, seguida de agitação por 15 minutos para a ressuspensão das partículas. Procedeu-se a centrifugação a 3.000 rpm por 20 minutos e adicionou-se a lavagem ao sobrenadante coletado. O extrato foi transferido para balão de 50 mL e o volume completado com água ultrapura.

Fração Hg_{sae}: Ao solo remanescente da etapa anterior, foi adicionado 25 mL de uma solução de HCl a 0,01 M + CH₃COOH a 0,1 M (pH 2,0) procedendo a agitação por 18h. Os procedimentos de lavagem e centrifugação foram iguais aos realizados na fração Hg_{sa}.

Fração Hg_{oq}: agitou-se 25 mL de KOH a 1 M com o solo remanescente por 18 h. As etapas de centrifugação e filtração são descritas na fração Hg_{sa}. Foram adicionados ao extrato filtrado 5 mL de cloreto de bromo.

Fração Hge: Foram adicionados às amostras de solo 25 mL de HNO₃ a 12 M seguido de agitação por 18 h. Os procedimentos de centrifugação e filtração foram semelhantes aos adotados na fração Hgsa.

Fração Hgs: Extraída com 13 mL de uma solução de HCl e HNO₃ (água régia), obedecendo a relação de 3:1. As amostras de solo com a solução foram deixadas em repouso por 12 horas a temperatura ambiente. Em seguida, procedeu-se a centrifugação por 20 minutos a 3000 rpm. O sobrenadante foi filtrado e o volume completado para 50 mL com água ultrapura. Foram adotadas duplicatas para a análise.

4.2.5 Hg em matrizes biológicas: plantas e ostras

Amostras de planta (*Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*) e ostra (*Crassostrea rhizophorae*) de cada estação foram pesadas (0,500 g), submetidas à pré-digestão com ácido nítrico (8 mL) e peróxido de hidrogênio (2 mL) e, em seguida, digeridas em forno de micro-ondas durante 10 minutos a 180°C. Os extratos foram filtrados e diluídos em balões de 25 mL com adição de permanganato de potássio a 5% e armazenados em frascos de borossilicato até o momento da determinação. Para fins de comparação com os valores preconizados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), com base em massa úmida, os teores de Hg encontrados em ostra foram divididos por um fator (*f*) de 5,88, obtido a partir da equação abaixo:

$$f = \frac{M(u)}{M(s)}$$

Onde M(u) refere-se à massa úmida da parte comestível da ostra (g) e M(s) é a massa seca utilizada na análise (0,500 g). O valor de M(u) foi estimado considerando a umidade média de 83%, obtida por diferença entre as massas úmida e seca (a 60°C).

Amostras em branco e de planta (NIST - Spinach Leaves 1570a) com valores certificados do elemento (Planta: 0,0297 mg kg⁻¹) foram analisadas. A recuperação obtida para planta foi de 100%. Na ausência de material certificado para ostras, foram utilizados spikes com concentrações pré-definidas de Hg. As recuperações variaram de 95-102%. As análises foram realizadas em duplicata

4.2.6 Dosagem de Hg

Os teores de Hg nos extratos de solo, ostra e planta foram dosados 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), com comprimento de onda de 253,7 nm (Hg), utilizando o borohidreto de sódio a 0,2% como agente redutor. Os limites de detecção das análises (LD) foram determinados utilizando a seguinte fórmula (INMETRO, 2010):

$$LD = X + t_{(n-1, 1-\alpha)} * S$$

Onde X significa a média dos valores das 10 amostras em branco, t é a distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra (n=10) e do grau de confiança, S refere-se ao desvio-padrão amostral dos brancos analisados. As análises foram realizadas em duplicata.

4.2.7 Análise dos dados

Médias, medianas, mínimos, máximos, desvios padrão e coeficientes de variação foram calculados para as variáveis pH, Eh, MOS, areia, silte e argila. Correlações de Pearson foram estabelecidas entre Hg, atributos físicos e químicos do solo, a partir de dados previamente testados quanto à normalidade pelo teste Shapiro-Wilk. Quando necessário, transformações do tipo box cox e log foram adotadas.

Comparações foram estabelecidas entre os teores de Hg total em tecido comestível de ostras com os limites máximos preconizados, para bivalves, pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Também foi estimado o consumo de ostras considerado seguro para a saúde humana, de acordo com a seguinte equação:

$$N = \frac{ITS}{(Cmax * Ptc)/1000}$$

Onde N é o número máximo de ostras, ITS refere-se aos valores de ingestão tolerável por semana do metal que, no caso do Hg, corresponde a 0,0016 mg kg⁻¹ de massa corporal (EFSA, 2007), o Cmax é a concentração de Hg máxima encontrada no tecido comestível de ostra (mg kg⁻¹ em base de massa úmida) e Ptc que é o peso médio do tecido comestível de

uma ostra contendo de 4 a 5 cm de comprimento (1,50 g). Para fins de cálculo do ITS, foi considerado o peso médio de um adulto de 70 kg.

Para avaliar o acúmulo de Hg pela biota local, a espécie bivalve *Crassostrea rhizophorae*, comumente utilizada como bioindicadora de ambientes costeiros contaminados (OLIVARES-RIEUMONT et al., 2012; RIOS et al., 2016; RIZO et al., 2010) e as espécies vegetais *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*, predominantes no local de estudo, foram selecionadas. Para isso, foram calculados o fator de acumulação sedimento biota (FASB) e o coeficiente de acumulação biológica (CAB) para ostras e plantas, respectivamente, em cada estação, conforme equações abaixo:

$$FASB = \frac{Hg (ostra)}{Hg (solo)}$$

$$CAB = \frac{Hg (folhas)}{Hg (solo)}$$

Para FASB, Hg (ostra) é o teor de Hg total encontrado no tecido mole de *Crassostrea rhizophorae* (mg kg⁻¹ em base de massa úmida) e Hg (solo) refere-se ao teor médio de Hg total dos solos (mg kg⁻¹ em base de massa úmida) na camada de 0-4 cm, mais suscetível ao contato com o organismo. Para o CAB, Hg (folhas) corresponde à concentração média de Hg nas folhas de planta (mg kg⁻¹) e Hg (solo) o teor médio do metal (mg kg⁻¹) encontrado nos solos avaliados, considerando a camada de 0 a 30 cm.

Todos os procedimentos estatísticos e gráficos foram realizados utilizando os softwares STATISTICA 10.0 e OriginPro 8, respectivamente.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Atributos químicos e físicos dos solos

Os valores de pH nas estações variaram de 5,8 a 7,3, conferindo o caráter ácido a levemente alcalino aos solos (Tabelas 4.1 e 4.2). Valores de pH próximos à neutralidade são comumente encontrados em solos de manguezal alagados durante longos períodos, sendo associados, principalmente, à produção de íons de caráter básico (HCO₃⁻) e ao consumo de

prótons (H^+) decorrente da redução dos agentes oxidantes (O_2 , NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{+3} , SO_4^{-2}) durante a respiração microbiana (FERREIRA et al., 2010; OTERO et al., 2009). A estação 3L apresentou os valores mais baixos (5,8-6,8), possivelmente, porque está situada a 7,0 km da foz do Rio Botafogo, local menos suscetível à influência da maré e, por isso, o tempo em que o solo permanece submerso pode ser reduzido em comparação com as demais estações.

Tabela 4.1. Atributos químicos e físicos dos solos sob floresta de *Rhizophora mangle*

Prof. (cm)	pH	Eh mV	MOS	Areia g kg ⁻¹	Silte	Argila
Perfil 1R						
0-4	6,7	150	259	116	441	443
4-8	6,8	36	221	255	361	385
8-12	7,0	5	215	357	268	375
12-16	7,1	-57	212	320	256	424
16-20	7,1	-86	199	282	243	475
20-30	7,0	-75	206	390	131	480
30-40	6,7	-67	136	489	224	287
40-50	7,0	27	142	658	130	212
Perfil 2R						
0-4	7,1	44	285	59	174	768
4-8	7,1	15	283	85	148	767
8-12	7,3	-33	281	65	154	781
12-16	7,3	-68	281	74	195	731
16-20	7,3	-64	239	76	142	783
20-30	7,0	-77	208	167	424	409
30-40	6,7	-48	135	667	51	283
40-50	6,7	-9	142	881	37	83
Perfil 3R						
0-4	6,9	34	198	24	169	808
4-8	6,9	-21	234	40	179	781
8-12	7,1	-42	221	26	143	831
12-16	6,9	21	234	43	174	783
16-20	7,1	14	231	50	168	781
20-30	7,1	-35	255	105	214	681
30-40	7,1	-39	220	108	211	681
40-50	6,9	26	235	57	212	731
Média	7,0	-14	219	225	202	573
Máximo	7,3	150	285	881	441	831
Mínimo	6,7	-86	135	24	37	83
Mediana	7,0	-27	221	106	176	681
DP*	0,18	53,2	44,4	233,5	95,4	222,1
CV*	2,6	365,9	20,2	103,9	47,2	38,7

*DP: Desvio-padrão; CV: coeficiente de variação (%).

Quanto ao Eh, os solos foram classificados como subóxicos ($100 < Eh < 300$ mV) e anóxicos ($Eh < 100$ mV). Houve uma tendência geral de diminuição do Eh com o aumento da profundidade, o que favorece a formação de ambientes redutores, onde a manutenção da matéria orgânica e a redução de sulfato são esperadas (ADAME; FRY al., 2016; BALK et al., 2016; LEWIS et al., 2014). O perfil 3L apresentou valores de Eh elevados (Tabela 4.2),

inclusive em camadas profundas (> 30 cm), possivelmente, em decorrência da posição deste perfil na paisagem.

Os teores de MOS variaram de 128 a 352 g kg⁻¹, com decréscimo ao longo dos perfis 1R, 2R, 2L e 3L. Teores mais elevados de MOS em camadas superficiais são o resultado do aporte contínuo de carga orgânica trazida pelo rio e mar e a deposição de restos vegetais na superfície (CHAKRABORTY et al., 2015; COVELLI et al., 2012; MACHADO et al., 2016).

Tabela 4.2. Atributos químicos e físicos dos solos sob floresta de *Laguncularia racemosa*

Prof. (cm)	pH	Eh mV	MOS	Areia g kg ⁻¹	Silte	Argila
Perfil 1L						
0-4	7,0	62	278	22	312	666
4-8	6,7	34	284	35	360	605
8-12	7,2	45	280	32	366	602
12-16	7,0	44	286	38	414	549
16-20	7,2	35	288	41	482	477
20-30	7,2	-28	303	28	428	544
30-40	7,3	-49	296	90	360	550
40-50	7,0	-36	352	105	262	634
Perfil 2L						
0-4	7,0	24	227	199	120	681
4-8	7,0	-59	235	229	90	681
8-12	6,9	-92	259	347	72	581
12-16	6,8	-101	241	327	92	581
16-20	6,8	-87	224	347	97	556
20-30	6,8	-37	212	283	138	579
30-40	6,7	-86	195	159	160	681
40-50	6,7	-84	128	668	54	279
Perfil 3L						
0-4	6,7	154	249	32	285	683
4-8	5,8	217	238	19	247	734
8-12	6,7	156	234	29	265	706
12-16	6,5	63	201	89	229	683
16-20	6,6	82	248	76	240	684
20-30	6,7	127	203	70	250	681
30-40	6,8	164	191	56	261	683
40-50	6,8	135	182	64	178	757
Média	6,8	28	243	141	240	619
Máximo	7,3	217	352	668	482	757
Mínimo	5,8	-101	128	19	53	279
Mediana	6,8	34	239	73	248	650
DP*	0,3	93,2	47,4	153,8	119,1	98,8
CV*	4,3	327,5	19,5	109,1	49,6	16,0

*DP: Desvio padrão; CV: coeficiente de variação (%).

Mesmo em camadas mais profundas (> 30 cm), os valores de MOS foram superiores a 12%. O acúmulo em profundidade, decorrente do ambiente redutor (Eh < 300 mV), favorece a diminuição da taxa de decomposição da MOS. A depender do tipo, origem (se autóctone ou alóctone) e labilidade do material orgânico, a fração orgânica possui taxas de mineralização

distintas, o que poderia explicar as variações observadas entre camadas (COVELLI et al., 2012).

A fração argila predominou em todas as estações, variando de 83 a 831 g kg⁻¹. Valores elevados de areia ocorreram, apenas, nas camadas de 30-40 e 40-50 cm dos perfis 1R e 2R e 40-50 cm do perfil 2L, fato que explica os teores mais baixos de MOS nestas camadas visto que a associação entre a fração mineral grosseira e os coloides orgânicos do solo é baixa (BANERJEE; BAL; MITRA, 2018). O predomínio de areia nestas camadas indica a ocorrência de ciclos de sedimentação pretéritos com aporte de material mais grosseiro e/ou regimes hidrodinâmicos mais intensos. A área 3R apresentou os teores de argila mais elevados (681 a 831 g kg⁻¹), com distribuição uniforme ao longo do perfil.

Não foram verificadas discrepâncias nos valores médios dos atributos químicos e físicos entre as estações de *Rhizophora* e *Laguncularia*, que pudessem ser justificadas pela presença da espécie vegetal. As variações entre os perfis estão associadas aos processos de sedimentação e regime hidrodinâmico distintos em função da posição das estações.

4.3.2 Geoquímica de Hg nos solos de manguezal do Rio Botafogo

Os teores de Hg total variaram de 0,13 a 10,44 mg kg⁻¹, considerando todas as profundidades e áreas (Figura 4.3). Estes valores são comparáveis com resultados de Hg em solos e sedimentos de outras regiões próximas à indústrias de soda-cloro no mundo: Cazaquistão (0,009-151,5 mg kg⁻¹), China (0,15-15,4 mg kg⁻¹), Cuba (0,16-97 mg kg⁻¹), Nicarágua (1-123 mg kg⁻¹), Estados Unidos (0,26-23,4 mg kg⁻¹), Canadá (0,04-4,8 mg kg⁻¹) e França (3,5-4,5 mg kg⁻¹) (BOLÑANOS-ÁLVAREZ et al., 2016; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ et al., 2016; HUNT, 2016; JACKSON, 2016; MAILLARD et al., 2016; ULLRICH et al., 2007; ZHENG et al., 2011).

As estações sob investigação foram escolhidas de acordo com um gradiente de Hg observado em função da distância da fonte poluidora, a indústria de soda-cloro (capítulo 2). As estações mais contaminadas (3R e 3L) encontram-se a, aproximadamente, 8 km de distância da indústria, ao passo que as estações com baixa contaminação (1R e 1L), já próximas à desembocadura do rio, estão 16 km distantes da fonte de Hg. Neste contexto, a comparação dos teores de Hg entre estações sob a mesma vegetação e os fatores condicionantes não é coerente, visto que a distância é a principal variável que governa a distribuição espacial de Hg.

Os teores totais de Hg não apresentaram um padrão uniforme ao longo dos perfis de solo para ambas as espécies vegetais (Figura 4.3).

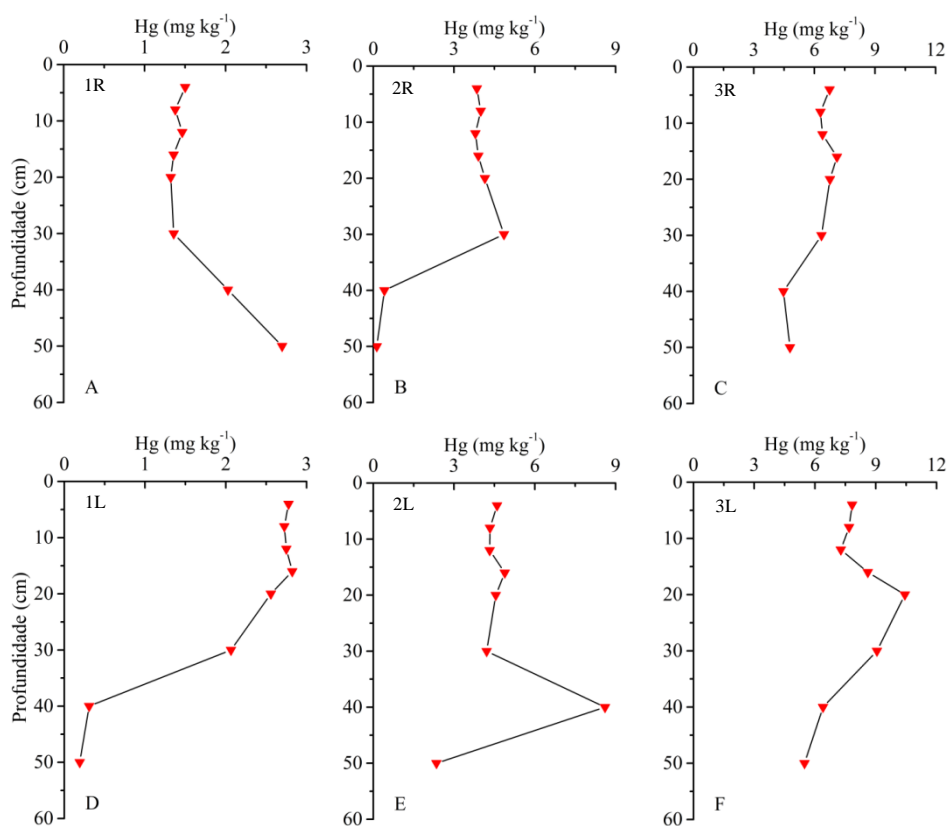


Figura 4.3. Distribuição vertical de Hg (mg kg^{-1}) em perfis de solos sob *Rhizophora mangle* (A-C) e *Laguncularia racemosa* (D-F).

De maneira geral, incrementos de argila e/ou MOS resultaram em picos de Hg. Esta tendência corrobora o papel conhecido dos coloides orgânicos do solo na retenção de metais pesados em solos submetidos ao alagamento (KHAN et al., 2016; MARCHAND et al., 2011). Para o Hg, especificamente, a MOS pode exercer ainda maior influência devido à alta afinidade entre Hg e compostos orgânicos contendo S e, em menor magnitude, O e N (DING et al., 2017; GRAHAM et al., 2017).

Em ambientes costeiros não apenas o teor de MOS é importante, como também o tipo de material orgânico disponível para interagir com o metal (CHAKRABORTY et al., 2015; MACHADO et al., 2016; SANEI; GOODARZI, 2006; SANEI et al., 2012). No caso do perfil 1R, por exemplo, embora o teor de MOS tenha decrescido com o aumento da profundidade, a fase orgânica pode ser distinta daquela em superfície (a depender dos ciclos de sedimentação e da fonte da matéria orgânica depositada no período) e apresentar maior potencial para interagir com o metal, resultando no incremento de Hg de $1,34 \text{ mg kg}^{-1}$ entre as camadas de

20-30 e 40-50 cm. A importância da fonte e tipo de MO na retenção de Hg foi evidenciada pelo estudo de Machado et al. (2016) em sedimentos de manguezal de Cubatão, sudeste do Brasil. Verificou-se que os teores de Hg variaram em função das fontes distintas de material orgânico ao longo do perfil, identificadas a partir das assinaturas de C estável. Camadas superficiais, com predomínio de material orgânico proveniente de algas, correlacionaram-se positivamente com o acúmulo de Hg, ao passo correlações negativas foram encontradas entre Hg e matéria orgânica decorrente da decomposição da vegetação de mangue local.

Camadas com predomínio de areia apresentaram teores de Hg total inferiores a $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, ainda altos se considerarmos o valor background local ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}$). Os perfis sob alta contaminação por Hg (3R e 3L) apresentaram uniformidade quanto à distribuição do metal em profundidade, refletindo a baixa variação dos atributos físicos e químicos para estas estações.

A distribuição vertical de Hg total nas estações indicou contaminação na superfície e em profundidade ($\text{Hg} > 0,07 \text{ mg kg}^{-1}$) o que significa que o aporte de Hg não é recente e, provavelmente, remonta das atividades de produção de soda-cloro (1963-1987) à montante da área de manguezal. A desuniformidade do Hg observada abaixo de 30 cm pode indicar processos de translocação do elemento em profundidade como encontrado por Biester et al. (2002). Os autores verificaram que a migração de Hg em profundidade pode ocorrer em casos em que o metal está associado à complexos orgânicos solúveis.

Embora os teores totais de Hg indiquem a contaminação dos solos de manguezal do Rio Botafogo, estes dados não são suficientes para prever a disponibilidade e mobilidade do metal, informações importantes para entender aspectos relacionados à dinâmica deste no ambiente e o seu potencial de transferência para outros compartimentos ambientais (Exs: plantas, moluscos, crustáceos, peixes, seres humanos).

Ao investigar a disponibilidade de Hg nos solos de manguezal do Rio Botafogo, foi verificado que as frações de Hg solúvel em água ($\text{Hg}(\text{sa})$) e solúvel em ácido estomacal ($\text{Hg}(\text{sae})$), consideradas como as mais suscetíveis aos processos de metilação microbiana e entrada na cadeia trófica (COVELLI et al., 2009; RAMASAMY et al., 2012; SHI et al., 2005), estavam abaixo dos respectivos limites de detecção ($0,098 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,078 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) (Figura 4.4).

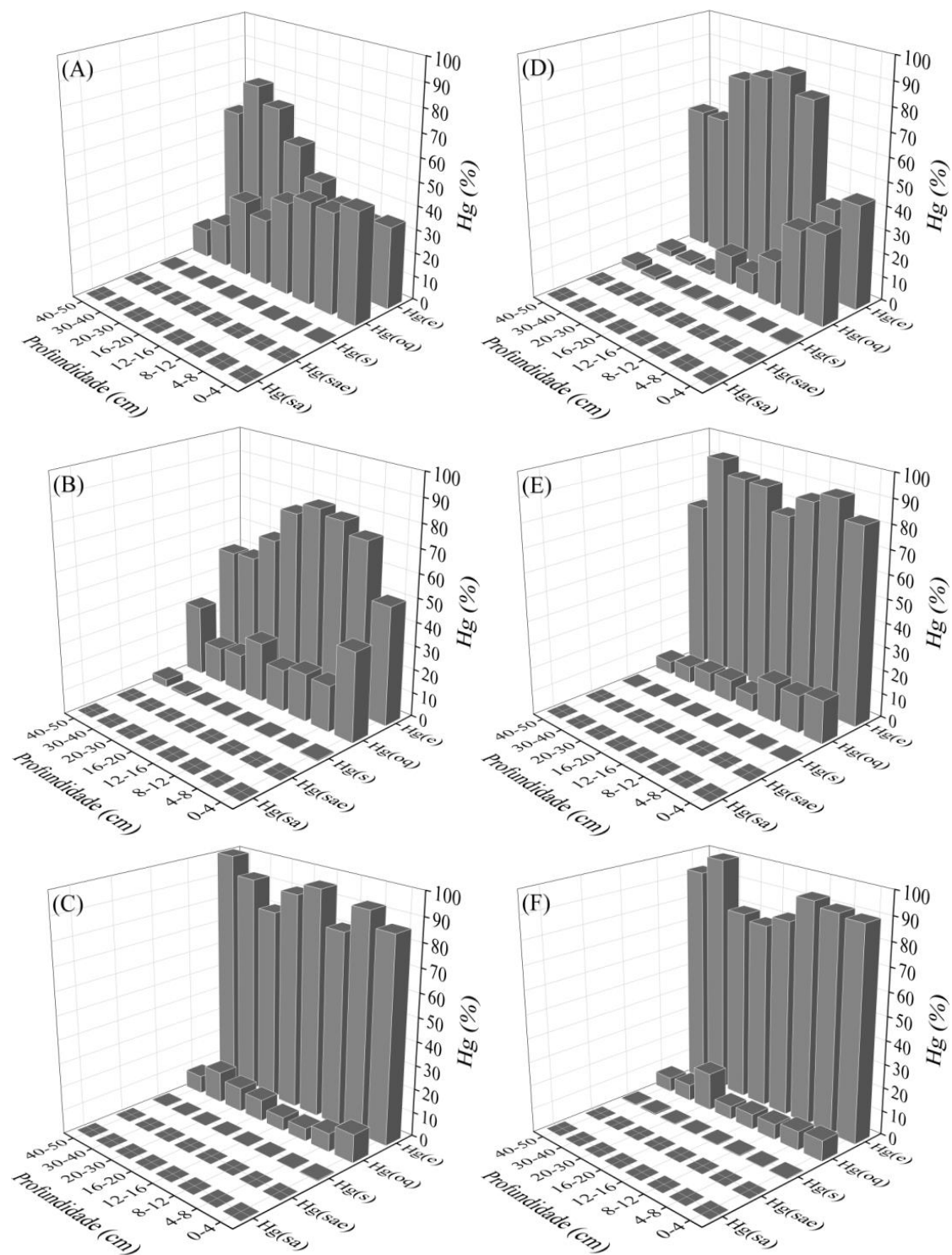


Figura 4.4. Percentual de Hg total extraído em cada fração mineral e orgânica dos solos sob *Rhizophora mangle* (A-C) e *Laguncularia racemosa* (D-F) em cenários de contaminação baixa (A-1R, D-1L), média (B-2R, E-2L) e alta (C-3R e F-3L). Hg(sa): Hg solúvel em água; Hg(sae) Hg solúvel em ácido estomacal; Hg(oq): Hg organo quelado; Hg(e): Hg elementar; Hg(s): Hg ligado à sulfeto.

A fração correspondente ao Hg organo quelatado (Hg(oq)) variou de 1,62% a 47,44% nos perfis, destacando os maiores percentuais nas camadas superficiais dos perfis 1R e 2R (Figura 4.4A e C). Nas áreas sob *Laguncularia* (Figura 4.4D-F), apenas o perfil 1L apresentou Hgoq elevado (38,1-18,7%) na seção de 0–12 cm. Nas demais estações (2 e 3L), a fração não ultrapassou 16% do Hg total. Esta fração corresponde ao mercúrio complexado por ácidos fúlvicos e húmicos, não envolvendo ligações diretas com C, além do metal ligado às estruturas orgânicas da biota viva e morta (BLOOM et al., 2003). Estudos têm sugerido a importância desta fração, de mobilidade moderada, para a formação de espécies organomercuriais (BLOOM et al., 2003; COVELLI et al., 2012; RAMASAMY et al., 2012).

Embora os perfis com maior Hg organo quelatado (1R, 2R e 1L) possam representar potencial de metilação superior em relação às demais estações, deve-se destacar que variáveis como potencial de oxirredução, bactérias predominantes e tipo de MOS podem influenciar na formação de metilmercúrio (SHOHAM-FRIDER et al., 2012). A depender da labilidade da MOS, por exemplo, pode haver incremento de metilmercúrio devido à disponibilidade de substrato lábil para bactérias redutoras de sulfato, ferro e metanogênicas, envolvidas nos processos de metilação de Hg (HAMELIN et al., 2011; JANSSEN et al., 2016; SONKE et al., 2013; ZENG et al., 2016). Por outro lado, compostos orgânicos podem formar complexos estáveis com o Hg, diminuindo a disponibilidade do elemento para ser metilado por via microbiana (HAMMERSCHMIDT et al., 2008; SCHATUP et al., 2015). Portanto, estudos específicos quanto à influência da matéria orgânica na formação de metilmercúrio devem ser realizados *in situ*.

O Hg(e) predominou em todos os perfis, independentemente da vegetação, correspondendo de 33% a 107% do Hg total. Embora seja tratada como a fração na qual o Hg estaria na forma elementar (Hg⁰), BLOOM et al. (2003) verificaram que o uso de HNO₃ a 12M poderia acessar Hg ligado a amálgamas de Hg e prata, compostos organossulfurados e fases cristalinas de ferro e manganês. A presença de Hg elementar em solos adjacentes a indústrias de cloro álcali é comum dada à emissão atmosférica de Hg⁰ e pelo descarte de resíduo sólido a base de Hg metálico (BIESTER; SCHOLZ, 1996). Técnicas como espectroscopia de raio X (XANES) e pirólise tem sido utilizadas para detectar fases de Hg em ambientes contaminados, corroborando dados provenientes de extração sequencial do metal (BIESTER; SCHOLZ, 1996; SHOHAM-FRIDER; SHELEF; KRESS, 2007). Nas estações sob estudo, tem-se registro de que após as primeiras investigações de contaminação (1981), a indústria de cloro álcali tomou medidas para evitar o descarte de Hg no rio (MEYER, 1996). Portanto, considera-se que o maior despejo de Hg concentrou-se entre 1963 e 1987. Por tratar-

se de um ambiente reativo (com teores de MOS elevados e variações de pH e Eh), o Hg elementar inicialmente despejado, pode ter sofrido diversas transformações bioquímicas, sendo incorporado à estrutura de sulfetos de menor estabilidade (Ex. mackinawita) (BONE et al., 2014; JEONG et al., 2010), complexado pela MOS (MACHADO et al., 2016; RAVICHANDRAN, 2004; SHOHAM-FRIDER; SHELEF; KRESS, 2007) ou sofrido oxidação e metilação por micro-organismos (DU et al., 2017; LU et al., 2017; RAVICHANDRAN, 2004). Portanto, é improvável que uma fração significativa do Hg esteja na forma metálica, até porque não foram detectadas bolhas de mercúrio elementar de cor prateada, a olho nu, como esperado em ambientes com elevada presença desta forma (BLOOM et al., 2013).

Formas reduzidas de enxofre podem associar-se à matéria orgânica, resultando em compostos organossulfurados, a exemplo dos grupos tiol, os quais apresentam grande afinidade com o Hg. Esta afinidade entre Hg e S ocorre por serem uma base e um ácido fracos, respectivamente (ANDREWS, 2006) sendo preferencialmente associados em detrimento das ligações Hg-O e Hg-N (JIANG et al., 2015). Isto confere alta estabilidade ao metal ligado a compostos organossulfurados. Devido aos valores de Eh ($Eh < 100$ mV) e os teores elevados de MO encontrados nas estações sob estudo, consideramos provável que a fração Hg_e seja majoritariamente formada por Hg ligado a compostos organossulfurados, conferindo, portanto, baixo potencial de disponibilidade do metal.

No perfil 3L, o Eh elevado (63-217 mV) pode ter favorecido a precipitação de Fe na forma de óxidos e hidróxidos, inclusive em profundidade, configurando-se uma fração mineral importante na retenção de Hg em ambientes oxidantes (BLOOM et al., 2003). Nesta estação, o Hg da fração Hg_e pode estar associado à S orgânico e/ou óxidos e hidróxidos de Fe.

Nos perfis 1R, 2R e 1L houve diminuição da fração Hg_{oq} e aumento de Hg_e com a profundidade caracterizando, possivelmente, uma competição entre formas de enxofre reduzidas (ligadas à MOS) e carbono orgânico pelo Hg, também verificada por Belzile et al. (2008) em sedimentos de lago em Ontário, no Canadá. Com o aumento da profundidade, ambientes redutores são favorecidos, incrementando os níveis de grupos organossulfurados que, conseqüentemente, competem pelo Hg devido à afinidade química.

A fração de Hg_s que corresponde ao mercúrio ligado ao sulfeto, fase mineral mais estável do elemento em ambiente redutor, variou de 0,09 a 2,93%. Embora a fase mineral refira-se, principalmente, a cinábrio e metacinábrio, a água régia também acessa sulfetos de Hg amorfo ou Hg co-precipitado a sulfetos de Fe amorfos, a exemplo da mackinawita

(JEONG et al., 2007) e pirita. Os valores baixos de Hg(s) são esperados em ambientes com acúmulo de MOS, onde a mesma pode dificultar a formação de sulfeto de mercúrio cristalino ou aumentar a dissolução de cinábrio e metacinábrio (BLOOM et al., 2003; RAVICHANDRAN et al., 1999; WAPLES et al., 2005). Cenários distintos podem ser verificados em áreas próximas às minas de mercúrio, onde o metal está majoritariamente ligado ao sulfeto na forma de cinábrio (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ; RUCANDIO, 2014), decorrente dos resíduos de mineração contendo o mineral.

Os resultados encontrados confirmam a tendência geral de distribuição do Hg proveniente de indústrias de soda-cloro (COVELLI et al., 2009; OLIVERI et al., 2016; RAMASAMY et al., 2012; SHOHAM-FRIDER et al., 2012), com predominância de Hge. Isto indica que apesar da existência de contaminação nas áreas, no mínimo, 66% do Hg total não está disponível para a biota e processos de metilação.

4.3.3 Hg nas matrizes biológicas

4.3.3.1 Hg em Ostras

Os teores de Hg em tecido comestível de *Crassostrea rhizophorae* em todas as estações foram inferiores ao valor máximo indicado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para bivalves, considerando a massa úmida do organismo (Figura 4.5A e B). Isto indica que o consumo *in natura* da espécie *Crassostrea rhizophorae* proveniente do manguezal do Botafogo não implica, inicialmente, em riscos ao ser humano. Para atingir risco potencial à saúde do organismo receptor, seria necessário um consumo semanal acima de 250 ostras, cenário improvável para a população brasileira, dado o seu baixo consumo *per capita* de pescados, incluindo frutos do mar (média de 11,1 kg ao ano) em relação à média mundial de 18,2 kg ano⁻¹ por pessoa (FAO, 2014). Entretanto, menção deve ser feita em relação à espécie química do Hg no tecido mole de ostras. Estima-se que frações significativas de Hg (correspondendo de 13 a 64,5% do Hg total) na forma metilada (CH₃Hg) podem estar presentes em bivalves (BRIANT et al., 2017; KEHRIG et al., 2006), forma mais tóxica do Hg para os seres humanos. A especiação do Hg em organismos utilizados como alimento não é tratada pela ANVISA e órgãos relacionados à segurança alimentar de outros países, fato que pode resultar na subestimação dos riscos oferecidos aos organismos receptores.

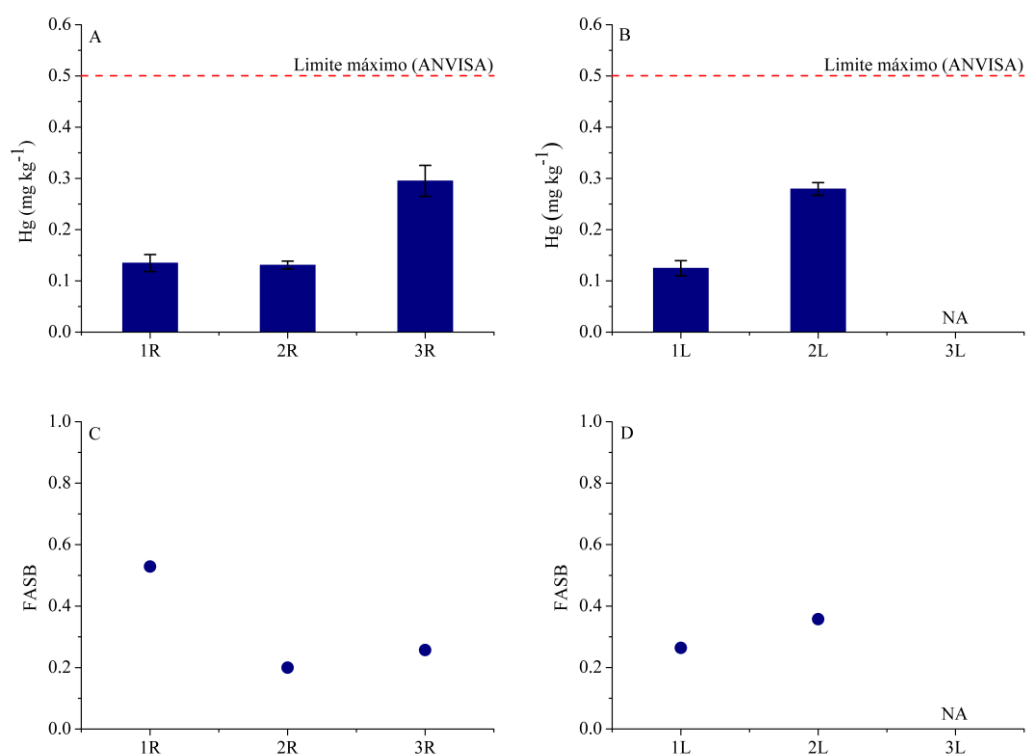


Figura 4.5. Teores de mercúrio (mg kg^{-1}), com base em massa úmida, em tecido comestível de *Crassostrea rhizophorae* nas estações sob *Rhizophora mangle* (A) e *Laguncularia racemosa* (B), com os respectivos fatores de acumulação sedimento-biota (C e D). Linhas tracejadas em vermelho indicam o limite máximo de Hg (mg kg^{-1}) preconizado para bivalves (ANVISA, 2013).

Embora tenha havido aumento das concentrações de Hg nas ostras em função do teor do elemento no solo para *Rhizophora*, esta relação não foi conclusiva para as ostras coletadas sob *Laguncularia*, visto que na estação 3L (perfil com alta contaminação por Hg) não foram observados espécimes de *Crassostrea rhizophorae* (Figura 4.5B). Os resultados encontrados ($0,804\text{-}1,644 \text{ mg kg}^{-1}$ com base na massa seca) são comparáveis a outras investigações realizadas com ostras comercializadas nas principais praias de PE, sendo os teores mais elevados oriundos de ostras coletadas nos manguezais próximos ao Rio Botafogo e Canal Santa Cruz, braço de mar situado na desembocadura do Rio (MEYER et al., 1998; CAVALCANTI et al., 2003).

Quanto ao acúmulo de Hg por ostras, todas as estações apresentaram Fator de Acumulação Sedimento-Biota (FASB) inferior a 1 (Figura 4.5C e D), indicando que a bioacumulação de Hg advinda do solo é limitada, apesar da correlação positiva e significativa verificada entre Hg no solo e na ostra ($r=0,68$, $p < 0,05$). Embora bivalves sejam organismos filtradores, alimentando-se de material orgânico dissolvido e detritos presentes na água

contendo Hg, o solo é o principal reservatório do metal no local e, no caso de haver frações biodisponíveis de Hg no solo, a água e a biota seriam os compartimentos prováveis. Os dados obtidos indicaram valores negligenciáveis de Hg solúvel em água e em ácido estomacal (< LD), frações facilmente transferidas para os organismos. Além disso, a maior parte do Hg total está associada a compostos de alta estabilidade conferindo, portanto, baixa disponibilidade do elemento. Neste caso, o solo está desempenhando sua função ecossistêmica, atuando como filtro geoquímico, evitando a difusão do contaminante para os recursos hídricos e biota local.

4.3.3.2 Hg em plantas

Os teores de Hg em folhas de *Rhizophora* não seguiram o gradiente de concentração observado no solo (Figura 4.6A).

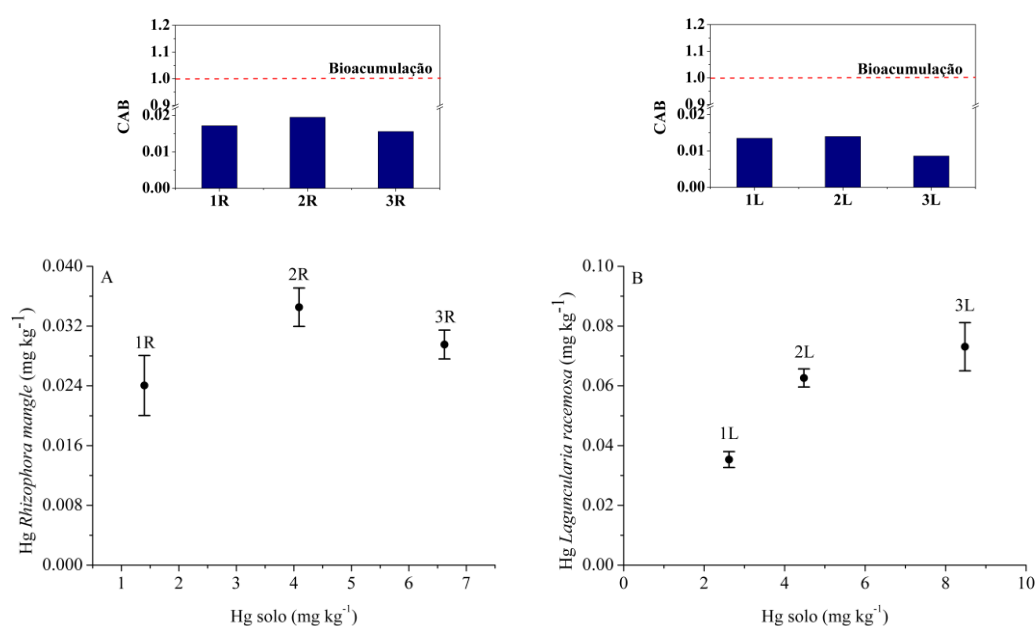


Figura 4.6. Relação entre os teores de mercúrio (mg kg^{-1}) nos solos e folhas de *Rhizophora mangle* (A) e *Laguncularia racemosa* (B), com os respectivos coeficientes de acumulação biológica (CAB).

A área 2R, com contaminação média de Hg, apresentou o teor do elemento mais elevado nas folhas. Em áreas de *Laguncularia*, houve uma tendência direta e positiva entre os teores de Hg no solo e na planta, indicando que à medida que a contaminação por Hg aumenta no solo, há incremento na absorção do elemento pela planta (Figura 4.6B).

De acordo com o CAB calculado, abaixo de 1,00 para todas as estações, a transferência de Hg do solo para as espécies vegetais é limitada, não agindo, portanto, como bioacumuladoras do elemento. Este resultado pode estar associado aos mecanismos de exclusão do metal desenvolvidos por ambas as espécies para garantir seu desenvolvimento no local. Espécies de mangue podem apresentar potencial de fitoestabilização de Hg por acumularem o elemento em suas raízes (parte da planta não avaliada neste estudo), inclusive há registros de alterações anatômicas do sistema radicular, a exemplo do aumento da espessura da epiderme e da relação entre córtex e o cilindro vascular, em resposta à contaminação por metais, incluindo Hg (SOUZA et al., 2014a e b). Outro fator que pode explicar a absorção limitada de Hg pelas plantas de mangue refere-se à complexação de Hg pela matéria orgânica do solo (GABRIEL et al., 2014), diminuindo sobremaneira a disponibilidade de Hg.

A avaliação dos níveis de Hg em solos e matrizes biológicas auxiliam na elucidação dos processos biogeoquímicos do ciclo do Hg no manguezal, contaminado por indústria de soda-cloro, permitindo dimensionar o potencial de difusão do elemento para a biosfera e hidrosfera. Embora os resultados tenham indicado alta contaminação por Hg em todas as estações e profundidades, a transferência do elemento para outros compartimentos como a solução do solo (Hg(sa) e H(sae)) e organismos (ostras e plantas) foi limitada.

4.4 CONCLUSÕES

A avaliação de Hg nos perfis de solo sob vegetações distintas corroborou o status de contaminação dos solos de manguezal do Rio Botafogo, em consequência dos resíduos da indústria de soda-cloro (capítulo 2). A distribuição do elemento em profundidade foi justificada pela distribuição dos atributos físicos e químicos, em especial, a argila e MOS. Mesmo com teores elevados de Hg nos solos, a disponibilidade do contaminante é baixa, comparada ao risco inerente a liberação do Hg associado às frações de alta estabilidade. A presença de Hg orgânico quelatado próximo à superfície de alguns perfis pode indicar moderada mobilidade do Hg no solo tornando-o potencialmente mais acessível à biota.

Houve baixa transferência do elemento para as matrizes biológicas, resultando na bioacumulação limitada de Hg por estes organismos. No caso da espécie *Crassostrea rhizophorae*, o baixo acúmulo de Hg implicou em teores abaixo do recomendado pela ANVISA e no consumo seguro destes organismos, considerando a exposição ocasional.

Estes resultados auxiliam no entendimento de aspectos relacionados à dinâmica do Hg no manguezal, como sua disponibilidade e difusão para outros compartimentos ambientais. A estabilidade e baixa disponibilidade do Hg nos solos é garantida pela anoxia, com tendência ao acúmulo e manutenção da MOS, evidenciando que o ambiente está em equilíbrio, apesar da contaminação. Mudanças nestes fatores em decorrência de processos de drenagem dos solos para o avanço das fronteiras agrícolas e projetos de aquicultura, prováveis na região, podem resultar em alterações significativas na geoquímica deste elemento, aumentando a biodisponibilidade e, conseqüentemente, os riscos de intoxicação da biota local e seres humanos, em especial às comunidades que dependem dos recursos naturais do Rio Botafogo e aos consumidores do pescado oriundo da região.

REFERÊNCIAS

- ADAME, M. F.; FRY, B. Source and stability of soil carbon in mangrove and freshwater wetlands of the Mexican Pacific coast. **Wetlands Ecology and Management**, Dordrecht, v. 24, n. 2, p. 129-137, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11273-015-9475-6>>.
- AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE (CPRH). **Diagnóstico Socioambiental do Litoral Norte de Pernambuco**. Recife, 2003. 214p.
- AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE (CPRH). **Estudo de mercúrio nas águas e estuário do rio Botafogo-Pernambuco: fase 1- Estudo preliminar**. Recife, 1981.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução nº 42, de 29 de agosto de 2013: **dispõe sobre o regulamento técnico sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos**. Brasília, 2013.
- ANDREWS, J. C. Mercury speciation in the environment using X-ray absorption spectroscopy. In: ATWOOD, D. A. **Recent Developments in Mercury Science: Structure and bonding**. Heidelberg: Springer, 2006. p. 1-35.
- BALK, M.; KEUSKAMP, J. A.; LAANBROEK, H. J. Potential for sulfate reduction in mangrove forest soils: Comparison between two dominant species of the Americas. **Frontiers in Microbiology**, Lausanne, v. 7, p. 1855, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2016.01855>>.
- BANERJEE, K.; BAL, G.; MITRA, A. How Soil Texture Affects the Organic Carbon Load in the Mangrove Ecosystem? A Case Study from Bhitarkanika, Odisha. **Environmental Pollution**. Singapore: Springer, 2018. p. 329-341.
- BELZILE, N.; LANG, C. Y.; CHEN, Y. W.; WANG, M. The competitive role of organic carbon and dissolved sulfide in controlling the distribution of mercury in freshwater lake sediments. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 405, n. 1-3, p. 226-238, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.034>>.

BIESTER, H.; MÜLLER, G.; SCHÖLER, H. F. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 284, n. 1-3, p. 191-203, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S00489697\(01\)00885-3](https://doi.org/10.1016/S00489697(01)00885-3)>.

BIESTER, H.; SCHOLZ, C. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extractions. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 31, p. 233-239, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/es960369h>>.

BLOOM, N. S.; PREUS, E.; KATON, J.; HILTNER, M. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 479, n. 2, p. 233-248, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01550-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01550-7)>.

BOLAÑOS-ÁLVAREZ, Y.; ALONSO-HERNÁNDEZ, C. M.; MORABITO, R.; DÍAZ-ASENCIO, M.; PINTO, V.; GÓMEZ-BATISTA, M. Mercury contamination of riverine sediments in the vicinity of a mercury cell chlor-alkali plant in Sagua River, Cuba. **Chemosphere**, Oxford, v. 152, p. 376-382, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.025>>.

BONE, S. E.; BARGAR, J. R.; SPOSITO, G. Mackinawite (FeS) reduces mercury (II) under sulfidic conditions. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 48, p. 10681-10689. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/es501514r>>.

BRIANT, N.; CHOUVELON, T.; MARTINEZ, L.; BRACH-PAPA, C.; CHIFFOLEAU, J. F.; SAVOYE, N.; SONKE, J.; KNOERY, J. Spatial and temporal distribution of mercury and methylmercury in bivalves from the French coastline. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 114, n. 2, p. 1096-1102, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.018>>.

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 Agrônomo de Campinas**. Campinas, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

CAVALCANTI, A. D. Monitoramento da contaminação por elementos traço em ostras comercializadas em Recife, Pernambuco, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 19, p. 1545-1551, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0102311X2003000500034>>.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Levantamento de cargas e dispersão de mercúrio do Rio Botafogo, em Recife**. São Paulo, CETESB, 1984. 125 p.

CHAKRABORTY, P.; SARKAR, A.; VUDAMALA, K.; NAIK, R.; NATH, B. N. Organic matter—a key factor in controlling mercury distribution in estuarine sediment. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 173, p. 302-309, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.10.005>>.

COVELLI, S.; ACQUAVITA, A.; PIANI, R.; PREDONZANI, S.; DE VITTOR, C. Recent contamination of mercury in an estuarine environment (Marano lagoon, Northern Adriatic,

Italy). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Londres, v. 82, n. 2, p. 273-284, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.01.021>>.

COVELLI, S.; PROTOPSALTI, I.; ACQUAVITA, A.; SPERLE, M.; BONARDI, M.; EMILI, A. Spatial variation, speciation and sedimentary records of mercury in the Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil). **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 35, p. 29-42, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.csr.2011.12.003>>.

DAVIES, B. E. Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 38, n. 1, p. 150-151, 1974. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1974.03615995003800010046x>>.

DING, X.; WANG, R.; LI, Y.; GAN, Y.; LIU, S.; DAI, J. Insights into the mercury (II) adsorption and binding mechanism onto several typical soils in China. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 24, n. 30, p. 23607-23619, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-017-9835-2>>.

DU, H.; MA, M.; DAI, X.; YANG, C.; LUO, F.; WANG, D.; IGARASHI, Y. Mercury-methylating genes *dsrB* and *hgcA* in soils/sediments of the Three Gorges Reservoir. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 24, p. 5001-5011, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-8213-9>>.

EUROPEAN FOOD SAFETY AGENCY (EFSA). **Exposure of children to chemical hazards in food**. In: European Environment and Health Information System. Maio, 2007.

FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, R.; GÓMEZ-MANCEBO, B.; PEÑA, E. J.; GALÁN, P.; MATSUYAMA, A.; GARCÍA, F.; RUCANDIO, I. Monitoring of mercury and other metals mobility by sequential fractionation in soils nearby an abandoned chlor-alkali plant in Managua (Nicaragua). **Environmental Earth Sciences**, Nova York, v. 75, n. 6, p. 538, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12665-015-5171-3>>.

FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, R.; RUCANDIO, I. Total mercury, organic mercury and mercury fractionation in soil profiles from the Almaden mercury mine area. **Environmental Science: Processes & Impacts**, Cambridge, v. 16, n. 2, p. 333-340, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c3em00445g>>.

FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L. SOUZA JÚNIOR, 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). **Journal of Soils and Sediments**, Heidelberg, v. 10, n. 6, p. 995-1006, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11368-010-0224-4>>.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Fishery and aquaculture statistics 2012**. Roma, 2014.

GABRIEL, A. V. S.; SALMO III, S. G. Assessment of trace metal bioaccumulation by *Avicennia marina* (Forsk.) in the last remaining mangrove stands in Manila Bay, the Philippines. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, Nova York, v. 93, n. 6, p. 722-727, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00128-014-1415-2>>.

GIBIČAR, D.; HORVAT, M.; LOGAR, M.; FAJON, V.; FALNOGA, I.; FERRARA, R.; LANZILLOTTA, E.; CECCARINI, C.; MAZZOLAI, B.; DENBY, B.; PACYNA, J. Human exposure to mercury in the vicinity of chlor-alkali plant. **Environmental Research**, San Diego, v. 109, n. 4, p. 355-367, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envres.2009.01.008>>.

GRAHAM, E. B.; KNELMAN, J. E.; GABOR, R. S.; SCHOOLER, S.; MCKNIGHT, D. M.; NEMERGUT, D. Dissolved organic matter and inorganic mercury loadings increase methylmercury production, Clostridia abundance, and recalcitrant organic matter processing in oligotrophic sediments. **bioRxiv**, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1101/072017>>.

HAMELIN, S.; AMYOT, M.; BARKAY, T.; WANG, Y.; PLANAS, D. Methanogens: principal methylators of mercury in lake periphyton. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 45, n. 18, p. 7693-7700, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/es2010072>.>

HAMMERSCHMIDT, C. R.; FITZGERALD, W. F.; BALCOM, P. H.; VISSCHER, P. T. Organic matter and sulfide inhibit methylmercury production in sediments of New York/New Jersey Harbor. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 109, n. 1-2, p. 165-182, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.01.007>>.

HUNT, G. Elevated Mercury in Ambient Air and Soils Impacts of Historical Air Emissions (1897-1991) from a Chlor-Alkali Plant (CAP). **Journal of Environmental Protection**, Sofia, v. 7, n. 03, p. 435, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4236/jep.2016.73038>>.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos analíticos (DOQ-CGCRE-008)**. Brasília, 2010. 20p. (revisão 3).

JANSSEN, S. E.; SCHAEFER, J. K.; BARKAY, T.; REINFELDER, J. R. Fractionation of mercury stable isotopes during microbial methylmercury production by iron-and sulfate-reducing bacteria. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 50, n. 15, p. 8077-8083, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.6b00854>>.

JEONG, H. Y.; KLAUE, B.; BLUM, J. D.; HAYES, K. F. Sorption of mercuric ion by synthetic nanocrystalline mackinawite (FeS). **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 41, n. 22, p. 7699-7705, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/es070289l>>.

JIANG, T.; SKYLLBERG, U.; WEI, S.; WANG, D.; LU, S.; JIANG, Z.; FLANAGAN, D. C. Modeling of the structure-specific kinetics of abiotic, dark reduction of Hg (II) complexed by O/N and S functional groups in humic acids while accounting for time-dependent structural rearrangement. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 154, p. 151-167, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.011>>.

KHAN, B.; ULLAH, H.; KHAN, S.; AAMIR, M.; KHAN, A.; KHAN, W. Sources and Contamination of Heavy Metals in Sediments of Kabul River: The Role of Organic Matter in Metals Retention and Accumulation. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 25, n. 8, p. 891-904, 2016. Disponível em: <<http://doi.org/10.1080/15320383.2016.1224226>>.

KEHRIG, H. A.; COSTA, M.; MOREIRA, I.; MALM, O. Total and methyl mercury in different species of molluscs from two estuaries in Rio de Janeiro State. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 17, n. 7, p. 1409-1418, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532006000700031>>.

LEWIS, D. B.; BROWN, J. A.; JIMENEZ, K. L. Effects of flooding and warming on soil organic matter mineralization in *Avicennia germinans* mangrove forests and *Juncus roemerianus* salt marshes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Londres, v. 139, p. 11-19, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.12.032>>.

LU, X.; LIU, Y.; JOHS, A.; ZHAO, L.; WANG, T.; YANG, Z.; LIN, H.; ELIAS, D. A.; PIERCE, E. M.; LIANG, L.; BARKAY, T.; GU, B. Anaerobic Mercury Methylation and Demethylation by *Geobacter bemidjensis* Bem. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 50, 4366-4373, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.6b00401>>.

MACHADO, W.; SANDERS, C. J.; SANTOS, I. R.; SANDERS, L. M.; SILVA-FILHO, E. V.; LUIZ-SILVA, W. Mercury dilution by autochthonous organic matter in a fertilized mangrove wetland. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 213, p. 30-35, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.02.002>>.

MAILLARD, F.; GIRARDCLOS, O.; ZAPPELINI, C.; MENA, J. M. P.; YUNG, L.; GUYEUX, C.; CHRÉTIEN, S.; BIGHAM, G.; COSIO, C.; CHALOT, M. Dendrochemical assessment of mercury releases from a pond and dredged-sediment landfill impacted by a chlor-alkali plant. **Environmental research**, San Diego, v. 148, p. 122-126, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.03.034>>.

MARCHAND, C.; ALLENBACH, M.; LALLIER-VERGÈS, E. Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New Caledonia). **Geoderma**, Amsterdam, v. 160, n. 3-4, p. 444-456, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.10.015>>.

MARINS, R. V.; PAULA FILHO, F. J.; MAIA, S. R. R. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, p. 763-770, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500016>>.

MEYER, U.; HAGEN, W.; MEDEIROS, C. Mercury in a northeastern Brazilian mangrove area, a case study: potential of the mangrove oyster *Crassostrea rhizophorae* as bioindicator for mercury. **Marine Biology**, Heidelberg, v. 131, n. 1, p. 113-121, 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s002270050302>>.

MEYER, U. On the fate of mercury in the northeastern Brazilian mangrove system, Canal de Santa Cruz, Pernambuco. 105f. Tese (Doutorado em Ecologia Marinha Tropical) – Bremen University, Alemanha, 1996.

MIRANDA, J. B.; SILVA, H. K. P. Avaliação da contaminação por metais pesados nas áreas estuarinas de Pernambuco: uma revisão bibliográfica. **Revista de Ciência, Tecnologia e Humanidades do IFPE**, Recife, v. 3, n. 1, p. 109-123, 2011.

OLIVARES-RIEUMONT, S.; LIMA, L.; RIVERO, S.; GRAHAM, D. W.; ALONSO-HERNANDEZ, C.; BOLÁNO, Y. Mercury Levels in Sediments and Mangrove Oysters, *Crassostrea rhizophorae*, from the North Coast of Villa Clara, Cuba. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, Nova York, v. 88, p. 589-593, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00128-012-0544-8>.

OLIVERI, E.; MANTA, D. S.; BONSIGNORE, M.; CAPPELO, S.; TRANCHIDA, G.; BAGNATO, E.; SABATINO, N.; SANTISI, S.; SPROVIERI, M. Mobility of mercury in contaminated marine sediments: biogeochemical pathways. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 186, p. 1-10, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.07.002>.

OTERO, X. L.; FERREIRA, T. O.; HUERTA-DÍAZ, M. A.; PARTITI, C. S. M.; SOUZA JÚNIOR, V. S.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananea—SP, Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v. 148, n. 3-4, p. 318-335, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.10.016>.

RAMASAMY, E. V.; TOMS, A.; SHYLESH, C. M. S.; JAYASOORYAN, K. K.; MAHESH, M. Mercury fractionation in the sediments of Vembanad wetland, west coast of India. **Environmental Geochemistry and Health**, Dordrecht, v. 34, n. 5, p. 575-586, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10653-012-9457-z>.

RAVICHANDRAN, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 55, p. 319-331. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.011>.

RAVICHANDRAN, M.; AIKEN, G. R.; RYAN, J.; REDDY, M. M. Inhibition of precipitation and aggregation of metacinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 33, n. 9, p. 1418-1423, 1999. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/es9811187>.

RIOS, J. H. L.; MARINS, R. V.; OLIVEIRA, K. F.; LACERDA, L. D. Long-Term (2002–2015) Changes in Mercury Contamination in NE Brazil Depicted by the Mangrove Oyster *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, Nova York, v. 97, p. 474-49, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00128-016-1855-y>.

RIZO, O. D.; REUMONT, S. O.; FUENTE, J. V.; ARADO, O. D.; PINO, N. L.; RODRÍGUEZ, K. D.; MEDERO, D. R.; RUDNIKAS, A. G.; CARBALLO, G. A. Copper, Zinc and Lead Enrichments in Sediments from Guacanayabo Gulf, Cuba, and Its Bioaccumulation in Oysters, *Crassostrea rhizophorae*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, Nova York, v. 84, p. 136-140, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00128-009-9898-y>.

SANEI, H.; GRASBY, S.E.; BEAUCHAMP, B. Latest Permian mercury anomalies. **Geology**, Bolder, v. 40, p. 63–66, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1130/G32596.1>>.

SANEI, H.; GOODARZI, F. Relationship between organic matter and mercury in recent lake sediment: the physical–geochemical aspects. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 21, p. 1900–1912, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.08.015>>.

SCHARTUP, A. T.; NDU, U.; BALCOM, O. H.; MASON, R. P.; SUNDERLAND, E. M. Contrasting effects of marine and terrestrially derived dissolved organic matter on mercury speciation and bioavailability in seawater. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 49, n. 10, p. 5965–5972, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/es506274x>>.

SHI, J. B.; LIANG, L. N.; JIANG, G. B.; JIN, X. L. The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River, China. **Environment International**, Oxford, v. 31, n. 3, p. 357–365, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2004.08.008>>.

SHOHAM-FRIDER, E.; AZRAN, S.; KRESS, N. Mercury speciation and total organic carbon in marine sediments along the Mediterranean coast of Israel. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, Nova York, v. 63, n. 4, p. 495–502, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00244-012-9803-2>>.

SHOHAM-FRIDER, E.; SHELEF, G.; KRESS, N. Mercury speciation in sediments at a municipal sewage sludge marine disposal site. **Marine Environmental Research**, Oxford, v. 64, p. 601–615, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2007.06.003>>.

SONKE, J. E.; HEIMBÜRGER, L. E.; DOMMERGUE, A. Mercury biogeochemistry: paradigm shifts, outstanding issues and research needs. **Comptes Rendus Geoscience**, Paris, v. 345, n. 5–6, p. 213–224, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.crte.2013.05.002>>.

SOUZA, I.; BONOMO, M. M.; MOROZESK, M.; ROCHA, L. D.; DUARTE, I. D.; FURLAN, L. M.; ARRIYABENE, H. P.; MONFERRÁN, M. V.; MATSUMOTO, S. T.; MILANEZ, C. R. D.; WUNDERLIN, D. A.; FERNANDES, M. N. Adaptive plasticity of *Laguncularia racemosa* in response to different environmental conditions: integrating chemical and biological data by chemometrics. **Ecotoxicology**, Dordrecht, v. 23, n. 3, p. 335–348, 2014a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10646-014-1191-0>>.

SOUZA, I.; MOROZESK, M.; DUARTE, I. D.; BONOMO, M. M.; ROCHA, L. D.; FURLAN, L. M.; ARRIVABENE, H. P.; MONFERRÁN, M. V.; MATSUMOTO, S. T.; MILANEZ, C. R. D.; WUNDERLIN, D. A.; FERNANDES, M. N. Matching pollution with adaptive changes in mangrove plants by multivariate statistics. A case study, *Rhizophora mangle* from four neotropical mangroves in Brazil. **Chemosphere**, Oxford, v. 108, p. 115–124, 2014b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.066>>.

ULLRICH, S.; LLYUSHCHENKO, M. A.; TANTON, T. W.; USKOV, G. A. Mercury contamination in the vicinity of a derelict chlor-alkali plant. Part I: Sediment and water contamination of Lake Balkyldak and the River Irtysh. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 381, n. 1–3, p. 1–16, 2007a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.02.033>>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 1998.

Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.

Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em 10 de dezembro de 2017.

WAPLES, J. S.; NAGY, K. L.; AIKEN, G. R.; RYAN, J. N. Dissolution of cinnabar (HgS) in the presence of natural organic matter. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 69, n. 6, p. 1575-1588, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.09.029>>.

ZENG, L.; LUO, G.; HE, T.; GUO, Y.; QIAN, X. Effects of sulfate-reducing bacteria on methylmercury at the sediment–water interface. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, v. 46, p. 214-219, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.05.018>>.

ZHENG, N.; LIU, J.; WANG, Q.; LIANG, Z. Mercury contamination due to zinc smelting and chlor-alkali production in NE China. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 26, n. 2, p. 188-193, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.018>>.

5. GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE MANGUEZAL TROPICAL, BRASIL: DISPONIBILIDADE E TRANSFERÊNCIA PARA A BIOTA

RESUMO

A disponibilidade de metais pesados em solos de manguezal é governada pelos compartimentos geoquímicos formados em ambientes anóxicos e submetidos ao acúmulo de matéria orgânica. Mudanças no meio, de ordem natural ou antrópica, podem alternar a função do solo como dreno ou fonte de metais, implicando na transferência de contaminantes para matrizes biológicas. Os objetivos deste estudo foram: (I) Determinar os teores totais de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em perfis de solo sob *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*; (II) Avaliar os compartimentos geoquímicos aos quais os metais estão associados e a função do solo como fonte e/ou dreno destes elementos e (III) Investigar a transferência de metais pesados para plantas e ostras (*Crassostrea rhizophorae*). Foram realizadas coletas de perfis de solo, 0-50 cm, em 6 estações, sendo três sob o domínio de *Rhizophora* e três sob *Laguncularia*. Amostras de folhas e ostras também foram coletadas. Em laboratório, as amostras de solo de cada profundidade (0-4, 4-8, 8-12, 12-16, 16-20, 20-30, 30-40 e 40-50 cm) foram submetidas à caracterização física e química e digestão total. Nos perfis de solo representativos do manguezal, foi investigada a associação dos metais às frações trocável, carbonato, lepidocrocita, ferridrita, óxidos de ferro cristalino, sulfeto e residual. O grau de piritização de metais foi calculado. Folhas de árvores adultas de *Rhizophora* e *Laguncularia* e tecido comestível de *Crassostrea rhizophorae* foram submetidos à digestão ácida e os teores de metais foram determinados. Os coeficientes de Acumulação Biológica (CAB) e Fatores de Acumulação Sedimento-Biota (FASB) foram calculados. Os aportes de metais pesados nas estações avaliadas são essencialmente naturais, excetuando Cr, com alguma contribuição antrópica. Não foram verificadas diferenças na distribuição de metais em função da vegetação. Metais foram associados majoritariamente à fração residual, seguido da fração oxi-hidróxidos e pirita. Frações de metais prontamente disponíveis foram negligenciáveis. Oxi-hidróxidos e pirita representaram compartimentos geoquímicos de metais, governando a disponibilidade dos elementos da fração reativa. A baixa disponibilidade de metais foi refletida nos teores dos elementos nas folhas e tecido comestível de ostra, resultando em bioacumulação limitada. A única exceção foi verificada para Zn, uma vez que espécimes de *Crassostrea rhizophorae* apresentaram FASB entre 6,0 e 14,0, como resultado da associação do Zn com frações menos estáveis do solo.

Palavras-chave: Acumulação biológica. Biodisponibilidade. *Crassostrea rhizophorae*. Elemento-traço. Estuário. Pirita.

HEAVY METALS GEOCHEMISTRY IN TROPICAL MANGROVE SOILS, BRAZIL: AVAILABILITY AND TRANSFER TO BIOTA

ABSTRACT

The availability of heavy metals in mangrove soils is governed by geochemical compartments formed in anoxic environments and subject to the accumulation of organic matter. Changes in the environment, either natural or anthropic, may alternate soil function as a sink or source of metals, implying the transfer of contaminants to biological matrices. The objectives of this study were: (I) to determine the total contents of Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in soil cores under *Rhizophora mangle* and *Laguncularia racemosa*; (II) to evaluate the geochemical compartments to which the metals are associated and the function of the soil as a source and/or sink of these elements; and (III) Investigate the transfer of heavy metals to plants and oysters (*Crassostrea rhizophorae*). Soil cores were collected, 0-50 cm, in 6 stations, three under the domain of *Rhizophora* and three under *Laguncularia*. Samples of leaves and oysters were also collected. In the laboratory, the soil samples of each depth (0-4, 4-8, 8-12, 12-16, 16-20, 20-30, 30-40 and 40-50 cm) were submitted to the physical and chemistry analysis and total digestion. In the soil profiles representative of the mangrove, the association of the metals with the exchangeable, carbonate, lepidocrocyte, ferridrite, crystalline iron oxide, sulfide and residual fractions was investigated. The degree of piritization of metals was calculated. Leaves of adult *Rhizophora* and *Laguncularia* trees and edible tissue of *Crassostrea rhizophorae* were submitted to acid digestion and the metal contents were determined. The Biological Accumulation Coefficient (BAC) and Sediment-Biota Accumulation Factors (SBAF) were calculated. The sources of heavy metals in the evaluated stations are essentially natural, except Cr, with some anthropic contribution. No differences were observed in the distribution of metals as a function of vegetation. Metals were mostly associated with the residual fraction, followed by the oxyhydroxide and pyrite phases. Fractions of metals readily available were negligible. Oxyhydroxides and pyrite represented geochemical compartments of metals, governing the availability of the elements of the reactive fraction. The low availability of metals was reflected in the contents of the leaf elements and oyster edible tissue, resulting in limited bioaccumulation. The only exception was verified for Zn, since specimens of *Crassostrea rhizophorae* presented SBAF between 6.0 and 14.0, as a result of the association of Zn with less stable fractions of the soil.

Keywords: Biological accumulation. Bioavailability. *Crassostrea rhizophorae*. Trace element. Estuary. Pyrite.

5.1 INTRODUÇÃO

Os solos de manguezais são reconhecidos por seu papel como dreno de metais pesados, de origem natural ou antrópica, impedindo a difusão destes elementos para outros compartimentos ambientais, como recursos hídricos e biota (LIU et al., 2014). A capacidade de retenção destes solos é devida, principalmente, à presença de sulfetos e matéria orgânica, abundantes no meio, formando precipitados e complexos estáveis com os metais (CHAKRABORTY et al., 2015; DANG et al., 2015; MARCHAND et al., 2011; ZHANG et al., 2014).

A habilidade do solo de mangue em sequestrar metais é dependente de diversos fatores como o potencial de oxirredução, pH, fração granulométrica, influência da maré, condições hidrodinâmicas, salinidade, aporte e labilidade da matéria orgânica do solo e posição na paisagem. Variações destes atributos podem conduzir o solo a desempenhar dupla função no ambiente, ora agindo como filtro, ora como fonte secundária de metais (BODIN et al., 2014; BASTAMI et al., 2014; HARBISON et al., 1986).

A depender dos compartimentos geoquímicos aos quais os metais estão associados (livres no sistema, associados a carbonatos, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, complexados pela matéria orgânica ou precipitados na forma de sulfetos) pode haver transferência parcial de elementos para matrizes biológicas (ANALUDDIN et al., 2017; MACHADO et al., 2002). A capacidade de absorção de metais tóxicos por plantas de mangue, por exemplo, vem sendo amplamente investigada, indicando seu potencial como fitoextratora (PAZ-ALBERTO et al., 2014) e fitoestabilizadora de metais (BERNINI et al., 2010). Organismos utilizados para fins alimentícios como caranguejos, ostras, moluscos e peixes também são alvo de investigações (BURIOLI et al., 2017; CHENG et al., 2015; JONATHAN et al., 2017; PINHEIRO et al., 2012; WU et al., 2017), dado o risco oferecido à outros níveis da cadeia trófica, inclusive aos seres humanos. Alguns destes são avaliados quanto ao potencial de bioacumulação, sendo usados como indicadores de cenários de contaminação do solo e/ou sedimento (ARRIVABENE et al., 2014; DUARTE et al., 2016; PINHEIRO et al., 2012).

Portanto, os objetivos deste trabalho foram: 1. Determinar os teores totais de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em perfis de solo sob vegetações distintas em manguezal submetido à ação antrópica; 2. Avaliar os compartimentos geoquímicos aos quais os metais estão associados e a função do solo como fonte e/ou dreno destes elementos; 3. Investigar a transferência de metais pesados para plantas (*Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*) e

ostras (*Crassostrea rhizophorae*). Os resultados deste estudo são importantes para o monitoramento ambiental do manguezal ao entorno do Rio Botafogo.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1. Coleta, preparo de amostras e caracterização física e química dos solos

Para avaliar a distribuição vertical de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em solos de manguezal do Rio Botafogo, foram coletados perfis de solo (0-50 cm) em diferentes posições em relação à foz, contemplando 2 espécies vegetais predominantes no ambiente: *Rhizophora mangle* (E1, E2 e E3) e *Laguncularia racemosa* (E4, E5 e E6) totalizando 6 estações de coleta (5 m²) (Figura 5.1, Tabela 5.1).

Em cada estação foram coletadas quatro amostras simples, utilizando tubos PVC com 50 mm de diâmetro e 50 cm de profundidade, acoplados a um amostrador específico para solos inundados. As amostras foram transportadas nos tubos de coleta na posição vertical e em caixa térmica com gelo. Em laboratório, quatro amostras simples formaram amostras compostas nas camadas 0-4 cm, 4-8 cm, 8-12 cm, 12-16 cm, 16-20 cm e 20-30, 30-40 cm e 40-50 cm. Os solos de cada profundidade foram homogeneizados, acondicionados em pote plástico e armazenados a 4°C até o momento das análises.

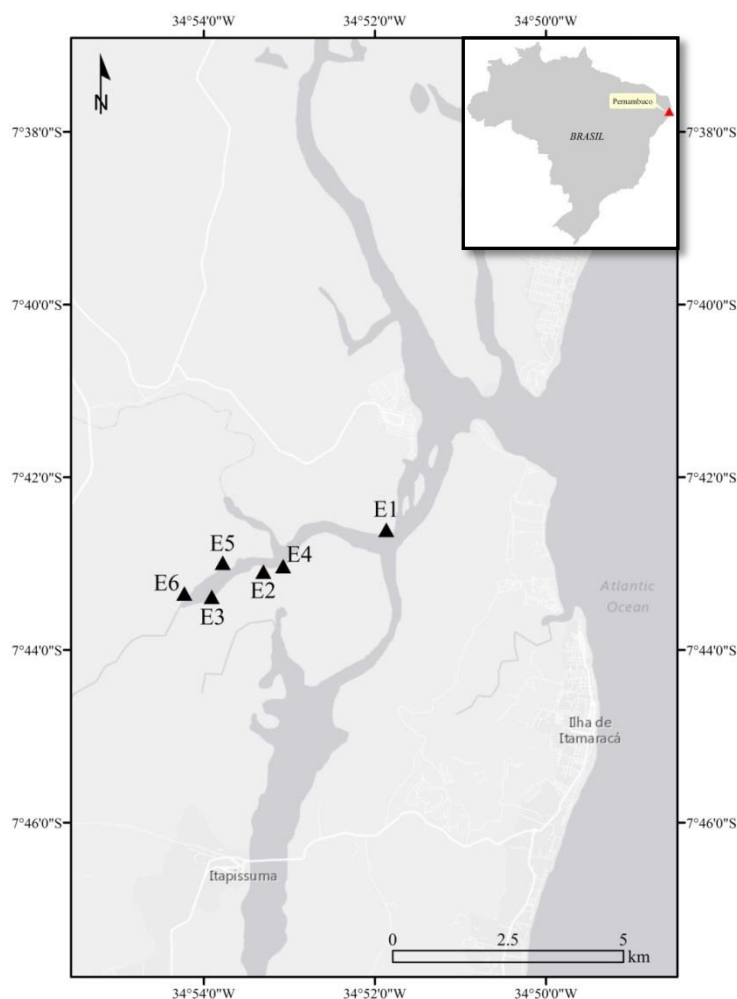


Figura 5.1. Localização da área de estudo. Estações E1, E2 e E3 sob *Rhizophora mangle*. Estações E4, E5 e E6 sob *Laguncularia racemosa*

Tabela 5.1. Identificação, localização, vegetação predominante e posição das estações

Id.	Localização	Vegetação	Posição em relação à foz
E1	O 34° 51' 58,17"/ S 7° 42' 38,5"	<i>Rhizophora mangle</i>	0-2,5 km
E2	O 34° 53' 39,8"/ S 7° 43' 10,3"	<i>Rhizophora mangle</i>	2,5-5,0 km
E3	O 34° 54' 36,7"/ S 7° 43' 46,7"	<i>Rhizophora mangle</i>	5,0-7,5 km
E4	O 34° 53' 17,9"/ S 7° 43' 2,6"	<i>Laguncularia racemosa</i>	0-2,5 km
E5	O 34° 54' 15,2"/ S 7° 43' 26,9"	<i>Laguncularia racemosa</i>	2,5-5,0 km
E6	O 34° 55' 3,5"/ S 7° 44' 5,7"	<i>Laguncularia racemosa</i>	5,0-7,5 km

Amostras biológicas também foram coletadas. Cerca de 50 a 60 folhas do terceiro ramo de três árvores adultas (*Rhizophora mangle* ou *Laguncularia racemosa*) e 20 ostras, com padronização do tamanho (4 a 5 cm de comprimento), foram selecionadas em campo, considerando três repetições biológicas por estação. Não foi verificada a presença de ostras na área E3. As amostras foram transportadas para o laboratório em caixa térmica com gelo. No laboratório as folhas foram submetidas à lavagem com água corrente seguida de tríplice lavagem com água ultrapura. Posteriormente, secas em estufa a 35°C até apresentar peso

constante. O material vegetal foi triturado em moinho de facas Willey e armazenado em ambiente seco e arejado até o momento das análises. As ostras coletadas foram abertas com o auxílio de uma espátula e o tecido mole (comestível) retirado e armazenado em saco tipo ziploc dentro de pote plástico fosco a -20°C . O material foi liofilizado por 48 h, homogeneizado e pulverizado.

O potencial redox (Eh) e pH das amostras de solo em cada profundidade foram medidos em campo por meio de um equipamento de potencial de oxidação-redução (ORP). As leituras de Eh foram corrigidas com a adição do potencial + 244 mV referente a eletrodo de referência de calomelano.

A matéria orgânica do solo (MOS) foi quantificada por termogravimetria, utilizando-se 5 (cinco) gramas de solo seco (60°C) em mufla a 450°C por 2 horas (DAVIES, 1974). As frações granulométricas dos solos foram obtidas segundo método do densímetro utilizando hexametáfosfato de sódio e hidróxido de sódio como dispersante (CAMARGO et al., 2009) em amostras de solo previamente tratadas para remoção de sais (lavagem com álcool a 60%) e matéria orgânica (oxidação com peróxido de hidrogênio a 15%).

5.2.2 Metais pesados nos perfis de solo

5.2.2.1 Digestão total

Amostras de solo previamente secas (35°C), peneiradas e pulverizadas (\emptyset 0,15 mm) foram pesadas (0,500 g) e submetidas à digestão total por meio de ataque triácido: ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO_3) e ácido perclórico (HClO_4) na proporção de 1:2:1 em sistema aberto com chapa aquecedora a 250°C . Posteriormente, foi realizada dissolução dos resíduos com 5 mL de ácido clorídrico concentrado (ALVAREZ et al., 2001). O extrato foi filtrado em papel quantitativo e diluído em balões certificados de 25 mL com água ultrapura.

O controle de qualidade da análise foi realizado pelo uso de amostras em branco e de sedimento estuarino certificado (NIST - New York/New Jersey Waterway Sediment) com teores conhecidos de todos os metais em estudo. As recuperações obtidas foram: Cd (87,2%), Cr (66,80%), Cu (94,25%), Fe (93,82%), Mn (76,57%), Ni (70,47%), Pb (80,95%) e Zn (72,01%). As análises foram realizadas em duplicata.

5.2.2.2 Extração sequencial de metais

Para elucidar a associação dos metais com os compartimentos minerais do solo, foram escolhidos dois perfis de solo baseando-se em dados prévios que indicaram contaminação por Hg. Nestes perfis, foram observados os teores mais elevados Hg e também de Cu, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn, contemplando as espécies vegetais *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*. O método de fracionamento escolhido tem como base as metodologias descritas por Tessier; Campbell, Bisson (1979), Fortin; Leppard; Tessier (1993) e Huerta-Díaz; Morse (1990), segundo adaptações realizadas por Ferreira (2006). Para a análise, foram pesados dois gramas de solo úmido e, posteriormente, calculado o fator de umidade para a correção do teor final, em mg kg^{-1} , considerando a massa seca de solo. As etapas da extração sequencial estão descritas na tabela 5.2:

Tabela 5.2. Etapas da extração sequencial dos metais em estudo

Id.	Fração	Descrição
F1	Trocável	30 mL de uma solução de MgCl_2 a 1M (pH 7,0) foram adicionados às amostras de solo. Procedeu-se a agitação por 30 minutos e centrifugação a 6.000 rpm durante 30 minutos.
F2	Carbonato	Uma alíquota de 30 mL de acetato de sódio a 1M (pH 5,0) e o solo remanescente foram agitados por 5 horas e centrifugados a 6.000 rpm durante 30 minutos.
F3	Ferridrita	Extraída com 30 mL de uma solução de hidroxilamina (0,04M) e ácido acético (25%). As amostras foram agitadas por 6 horas a 30°C e centrifugadas a 6.000 rpm durante 30 minutos.
F4	Lepidocrocita	Extraída com 30 mL de uma solução de hidroxilamina (0,04M) e ácido acético (25%). As amostras foram agitadas por 6 horas a 96°C e centrifugadas a 6.000 rpm durante 30 minutos.
F5	Óxido Fe Cristalino	20 mL de uma solução contendo citrato de sódio (0,25M), bicarbonato de sódio (0,11M) e 3 g de ditionito de sódio foram adicionadas ao solo contido no tubo. O conjunto foi agitado por 30 minutos a 75°C. Posteriormente, foram centrifugados a 6.000 rpm por 30 minutos.
F6	Pirita	10 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado foram adicionados às amostras com posterior agitação durante 2 horas a temperatura ambiente. Os extratos foram centrifugados a 6.000 rpm por 30 minutos. O resíduo foi lavado com 15 mL de água ultrapura desoxigenada. Após agitação e centrifugação, foi adicionado ao extrato inicial.

Anterior à extração da fração pirita, as amostras foram submetidas ao tratamento com uma solução de ácido fluorídrico (HF) a 10M sob agitação por 16 horas com o objetivo de eliminar os silicatos. Posteriormente, 10 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados às amostras, mantendo-se a agitação por 2 horas a fim de eliminar a matéria

orgânica. Entre cada extração, o solo foi lavado duas vezes com água ultrapura desoxigenada e os extratos descartados. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura desoxigenada.

Os teores de metais na fração residual (F7) foram estimados subtraindo o metal quantificado pela extração sequencial ($\sum F1-F6$) do teor total determinado (item 5.2.2.1).

5.2.3 Metais em planta e ostra

Amostras de folhas de *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa* e tecido comestível de *Crassostrea rhizophorae* (ostra) de cada estação foram pesadas (0,500 g) e digeridas com 8 mL de ácido nítrico e 2 mL de peróxido de hidrogênio (35%) em forno de micro-ondas durante 10 minutos a 180°C. Os extratos foram filtrados e diluídos em balões de 25 mL. Para fins de comparação das concentrações de metais em ostra com os valores preconizados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), com base em massa úmida, os teores encontrados foram divididos por um fator de 5,88. Este fator foi calculado, considerando a umidade média de 83%.

A qualidade da análise foi verificada utilizando-se amostras em branco e de planta (NIST - Spinach Leaves 1570a) com valores certificados dos elementos Cd (78%), Cu (99%), Mn (72%), Ni (81%), Pb (120%) e Zn (77%). O material certificado não contém valores para Cr e Fe. As análises foram realizadas em duplicata.

5.2.4 Dosagem de metais pesados

Os teores de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn nos extratos foram dosados por espectroscopia de emissão ótica com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. Os limites de detecção das análises (LD) foram determinados utilizando método preconizado pelo INMETRO (2010)

5.2.5 Análise dos dados

Foram realizadas correlações de Pearson para observar a relação entre os atributos analisados e metais pesados. Para isso, os dados foram previamente testados quanto à

normalidade pelo teste Shapiro-Wilk e, quando necessário, transformações do tipo box cox e log foram adotadas.

Na avaliação da distribuição de metais nos compartimentos do solo, o grau de piritização foi estimado para cada metal, ou seja, a extensão em que a fração reativa do elemento ($\sum F1-F6$) é capaz de ser convertida em pirita, no caso do ferro, ou associada à fração pirita (demais metais). A importância desta estimativa reside na incorporação de metais ligados às frações biodisponíveis em fase mineral de alta estabilidade em ambiente anaeróbico e rico em sulfeto (pirita). O grau de piritização (GP) foi obtido a partir da seguinte relação:

$$GPm (\%) = \frac{Mp}{Mp + Mr} \times 100$$

Nesta equação, GPm refere-se ao grau de piritização do metal m, Mp significa o metal ligado à fração pirita e Mr é o somatório do metal determinado nas frações trocável, carbonato, ferridrita, lepidocrocita e óxido de ferro cristalino (óxidos e hidróxidos de baixa e alta cristalinidade) (FERREIRA et al., 2010).

A transferência de metais no solo para *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*, foi verificada por meio do cálculo do Coeficiente de Acumulação Biológica (CAB) em cada estação, conforme equação abaixo:

$$CAB = \frac{M (folhas)}{M (solo)}$$

Onde M (folhas) é referente à concentração média de metal nas folhas de planta (mg kg^{-1}) e M (solo) diz respeito ao teor médio de metal (mg kg^{-1}) encontrado nos solos avaliados, considerando a profundidade de 0 a 30 cm.

Os dados de metais em tecido comestível das ostras serviram de base para o cálculo do Fator de Acumulação Sedimento-Biota (FASB) conforme a equação abaixo:

$$FASB = \frac{M (ostra)}{M (solo)}$$

Onde FASB corresponde ao Fator de Acumulação Sedimento-Biota, M (ostra) é o teor do metal m encontrado no tecido mole dos bivalves (mg kg^{-1} em base de massa úmida) e M

(solo) refere-se ao teor médio do elemento m no solo (mg kg^{-1} em base de massa úmida) na profundidade de 0-4 cm.

Todos os procedimentos estatísticos e gráficos foram realizados no programa STATISTICA 10.0 e OriginPro 8, respectivamente.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Geoquímica de metais pesados em solos de manguezal do Rio Botafogo

5.3.1.1 Teores totais de metais

Os teores totais de Cd nas estações sob as duas espécies vegetais foram inferiores ao limite de detecção para o elemento ($< 0,0025 \text{ mg L}^{-1}$) (Tabelas 5.3 e 5.4), indicando que os solos não recebem aporte antrópico significativo do metal. A contribuição litológica para Cd na região é negligenciável visto que os sedimentos continentais oriundos do intemperismo de rochas e solos de cotas mais elevadas da Bacia Botafogo-Aratuca pertencem ao Complexo Gnaíssico-Migmatítico (contemplando a porção superior do rio, próximo à nascente), Formação Barreiras (predominante na Bacia) e, em menor extensão, a Formação Beberibe, localizada próximo à foz. Estas unidades geológicas são compostas por gnaisses, granitos e migmatitos; sedimentos argilo-arenosos; e arenitos grossos e conglomeráticos, respectivamente. Estes materiais não caracterizam fonte natural de Cd (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Tabela 5.3. Teores totais de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn (mg kg^{-1}) e Fe (g kg^{-1}) em perfis de solo sob *Rhizophora mangle*

Profundidade (cm)	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
	mg kg^{-1}							g kg^{-1}
E1 – 0-2,5 km								
0-4	< LD*	64,55	24,55	121,53	16,03	25,43	64,58	26,90
4-8	< LD	58,90	22,80	129,10	14,00	24,75	65,00	25,50
8-12	< LD	57,63	20,00	148,65	14,75	23,98	66,35	26,74
12-16	0,15	50,88	21,95	143,33	12,13	21,35	52,70	23,95
16-20	< LD	41,85	7,45	133,70	10,63	18,78	34,00	22,88
20-30	< LD	50,58	33,50	145,80	11,90	21,48	50,78	24,55
30-40	< LD	42,28	20,25	130,85	10,20	18,30	41,03	20,97
40-50	< LD	43,18	9,25	138,53	11,65	18,50	41,45	24,20
E2 – 2,5-5,0 km								
0-4	< LD	77,95	33,15	117,43	19,33	26,10	64,48	36,31
4-8	< LD	82,25	31,50	118,35	20,48	28,98	64,90	38,62
8-12	< LD	75,45	27,95	111,48	19,03	26,70	56,45	37,49
12-16	< LD	62,85	16,70	108,85	16,73	24,88	50,45	35,75
16-20	< LD	71,90	29,00	121,98	17,95	24,58	63,25	36,54
20-30	< LD	66,03	28,40	122,23	17,00	24,18	59,88	35,01
30-40	0,15	40,50	18,35	85,28	10,78	13,23	39,08	22,10
40-50	< LD	29,95	11,85	65,30	8,53	10,00	38,93	18,89
E3 – 5,0-7,5 km								
0-4	< LD	87,70	32,45	135,18	23,08	29,18	71,10	42,99
4-8	< LD	78,58	31,40	146,45	20,50	29,28	71,20	45,34
8-12	< LD	72,98	31,35	151,05	21,15	30,80	72,30	44,34
12-16	0,25	89,13	32,70	164,35	23,90	33,35	74,00	46,11
16-20	0,20	83,03	60,50	160,08	21,08	35,93	83,60	42,99
20-30	< LD	79,00	33,95	143,75	20,03	27,48	65,18	41,44
30-40	< LD	73,00	45,25	201,43	19,70	30,65	60,75	45,20
40-50	< LD	76,40	36,00	172,78	20,93	34,35	71,65	45,48

*<LD: abaixo do limite de detecção. Limites de detecção: Cd ($0,0025 \text{ mg L}^{-1}$), Cr ($0,077 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($0,154 \text{ mg L}^{-1}$), Fe ($0,496 \text{ mg L}^{-1}$), Mn ($0,007 \text{ mg L}^{-1}$), Ni ($0,0025 \text{ mg L}^{-1}$), Pb ($0,057 \text{ mg L}^{-1}$) e Zn ($0,184 \text{ mg L}^{-1}$).

Cromo total variou de 29,55 a 89,13 mg kg^{-1} , destacando as estações situadas no trecho mais distante da foz (E3 e E6) contendo os teores mais elevados do metal. A variação máxima de Cr em profundidade foi de 29,44%, atribuída aos teores baixos de Cr em camadas profundas mais arenosas (30-50 cm) como observado nas estações do trecho 5,0-7,5 km (E2 e E5) e corroborado pela correlação negativa e significativa entre areia e Cr ($r = -0,88$, $p < 0,01$). Nestes perfis, foi verificada diminuição de Cr com o aumento da profundidade. A contribuição litológica para Cr é decorrente, principalmente, do produto do intemperismo de rochas do embasamento cristalino (gnaiesses e migmatitos), de grande variação mineralógica, podendo conter minerais máficos acessórios ricos em Cr.

Tabela 5.4. Teores totais de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn (mg kg^{-1}) e Fe (g kg^{-1}) em perfis de solo sob *Laguncularia racemosa*

Profundidade (cm)	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
	mg kg^{-1}							g kg^{-1}
E4 – 0-2,5 km								
0-4	< LD*	72.93	24.60	117.98	18.00	26.40	55.43	33.80
4-8	< LD	61.20	14.70	113.73	17.10	25.23	54.98	33.14
8-12	< LD	79.45	28.30	126.48	19.83	30.00	68.93	36.45
12-16	< LD	83.55	29.10	142.80	20.30	29.80	67.75	35.85
16-20	< LD	71.73	26.25	134.88	18.13	26.10	66.75	34.28
20-30	< LD	71.40	29.95	142.53	18.28	25.95	58.80	35.91
30-40	0,15	70.55	26.15	116.78	18.00	20.58	51.88	32.64
40-50	0,20	71.85	25.45	106.33	18.48	18.58	64.13	31.56
E5 – 2,5-5,0 km								
0-4	< LD	62.43	33.15	123.40	17.18	25.15	49.50	37.80
4-8	< LD	63.40	32.00	124.05	16.88	24.45	65.75	36.91
8-12	< LD	66.40	29.05	119.55	18.43	25.53	51.48	37.17
12-16	< LD	69.53	28.50	115.68	18.60	24.85	63.20	37.19
16-20	< LD	64.50	34.90	114.78	16.45	25.98	77.20	34.46
20-30	< LD	61.80	27.55	132.90	16.15	26.50	53.30	35.81
30-40	< LD	62.98	19.55	157.93	18.35	27.08	51.80	42.06
40-50	< LD	20.83	12.05	55.40	6.03	10.90	25.00	11.06
E6 – 5,0-7,5 km								
0-4	0,15	81.50	35.05	135.38	20.93	32.88	73.10	40.87
4-8	< LD	80.35	37.85	135.35	21.00	31.85	73.43	41.88
8-12	< LD	85.60	35.25	150.35	22.15	33.55	74.18	45.60
12-16	< LD	76.23	62.80	145.00	21.25	34.03	67.33	46.03
16-20	< LD	81.83	32.35	137.60	21.20	34.50	80.53	41.28
20-30	< LD	79.40	36.25	132.20	20.93	33.20	81.73	42.08
30-40	< LD	84.78	34.95	158.00	23.30	36.70	81.03	46.37
40-50	< LD	82.08	32.70	156.15	22.60	36.78	74.40	44.46

*<LD: abaixo do limite de detecção. Limites de detecção: Cd ($0,0025 \text{ mg L}^{-1}$), Cr ($0,077 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($0,154 \text{ mg L}^{-1}$), Fe ($0,496 \text{ mg L}^{-1}$), Mn ($0,007 \text{ mg L}^{-1}$), Ni ($0,0025 \text{ mg L}^{-1}$), Pb ($0,057 \text{ mg L}^{-1}$) e Zn ($0,184 \text{ mg L}^{-1}$).

Além da contribuição litogênica, aportes antrópicos de Cr nas áreas de estudo são prováveis. Investigação anterior registrou teores ambientalmente disponíveis de Cr superiores aos de solos de áreas de referência, indicando contaminação pelo elemento (capítulo 2). Com base nos teores totais, também foi observado teores mais elevados ($20,83\text{-}89,13 \text{ mg kg}^{-1}$) em comparação às áreas de referência (camada de 0-50 cm: $25,38\text{-}41,23 \text{ mg kg}^{-1}$). O cultivo de cana-de-açúcar no entorno é a principal atividade com potencial para adicionar Cr aos solos, devido ao uso de fertilizantes fosfatados contendo o metal como impureza (SILVA et al., 2017).

Semelhantemente ao cromo, os teores de Cu foram mais elevados nas estações mais distantes da foz, variando de $7,45\text{-}62,80 \text{ mg kg}^{-1}$ considerando todas as estações e profundidades. Dentre os metais analisados, o Cu foi o que apresentou maior variação em profundidade, chegando até 41% na estação E1. Os valores de Cu na área de referência apresentaram variação de $8,75\text{-}38,50 \text{ mg kg}^{-1}$, indicando que as áreas não apresentam adições significativas aos solos.

Os teores de ferro total variaram de 18,89 a 46,11 g kg⁻¹ para solos sob *Rhizophora mangle* e 11,06 a 46,37 g kg⁻¹ em solos sob *Laguncularia racemosa*. Semelhante ao Cr, os valores mínimos são justificados pela predominância de areia em camadas mais profundas (E2 e E5) ($r = -0,77$, $p < 0,01$). De maneira geral, distribuição de Fe em profundidade foi uniforme, condizendo com as variações de argila nos perfis ($r = 0,86$, $p < 0,01$) (Figura 5.2).

Foi verificado um gradiente de concentração de ferro entre as estações, em especial sob *Rhizophora*. A estação E1, próxima à foz, mais suscetível ao regime de marés, apresentou os valores mais baixos de Fe, ao passo que a estação E3, os teores mais elevados. Os padrões de distribuição de Fe em profundidade e entre estações foram semelhantes aos de outros metais estudados, especialmente Cr, Cu, Mn e Ni. Observou-se que nas estações com maior teor de ferro, os metais também apresentaram concentrações mais elevadas, indicando o papel do Fe como traçador da origem litogênica dos demais metais. Esta relação é confirmada pelas correlações encontradas entre Fe e Cr ($r = 0,89$, $p < 0,01$), Fe e Cu ($r = 0,71$, $p < 0,01$), Fe e Mn ($r = 0,64$, $p < 0,01$) e Fe e Ni ($r = 0,95$, $p < 0,01$). Materiais de origem ricos em Fe contém teores elevados de metais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; KABATA-PENDIAS e MUKHERJEE, 2007). O ambiente anóxico e com altos teores de argila e MOS (Figuras 5.2 e 5.3) são propícios à redução do Fe³⁺ para Fe²⁺ e sua precipitação com sulfetos (ARAGON et al., 1999).

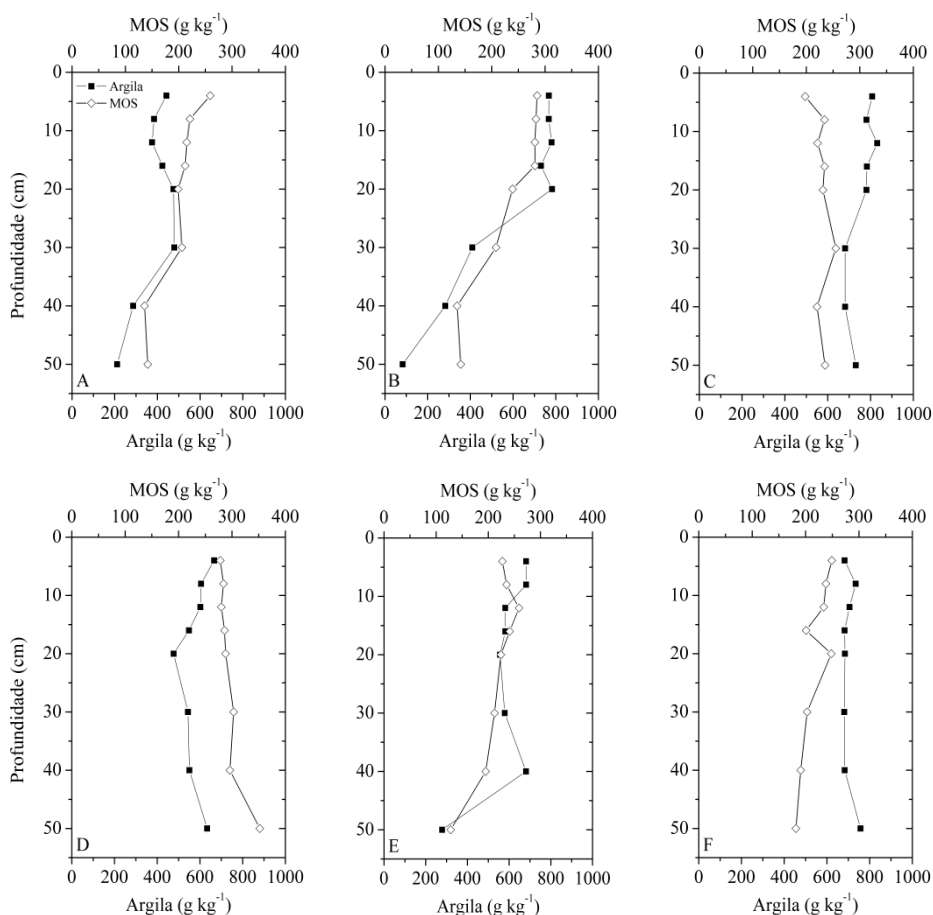


Figura 5.2. Valores de matéria orgânica do solo (MOS) e argila em profundidade dos perfis de solo sob *Rhizophora* (A-C) e *Laguncularia racemosa* (D-F) no trecho inferior (A, D), trecho médio (B, E) e trecho superior (C, E)

Manganês apresenta dinâmica semelhante ao Fe por sua afinidade geoquímica reconhecida (elemento siderófilo) e, portanto, suas distribuições nos solos podem ser bastante parecidas. O aumento dos teores de Mn acompanharam os incrementos de Fe em profundidade, entretanto, em menor magnitude. Assim como o Fe, o Mn apresenta alta mobilidade em ambientes reduzidos como os que foram investigados (Figura 5.3) (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007), no entanto, diferentemente do Fe, o Mn não apresenta grande afinidade pelo S e está mais suscetível a sair do sistema.

Os teores de Ni (6,03-23,90 mg kg⁻¹) e Pb (10,00-36,78 mg kg⁻¹) apresentaram baixa variação em profundidade e entre estações, o que indica a uniformidade da composição dos solos quanto à presença destes dois elementos. Aportes antrópicos podem ter ocorrido, entretanto, não foram significativos. Zinco, por sua vez, apresentou distribuição semelhante ao Cr, Cu, Mn e Fe, com teores mais elevados nas estações E3 e E6.

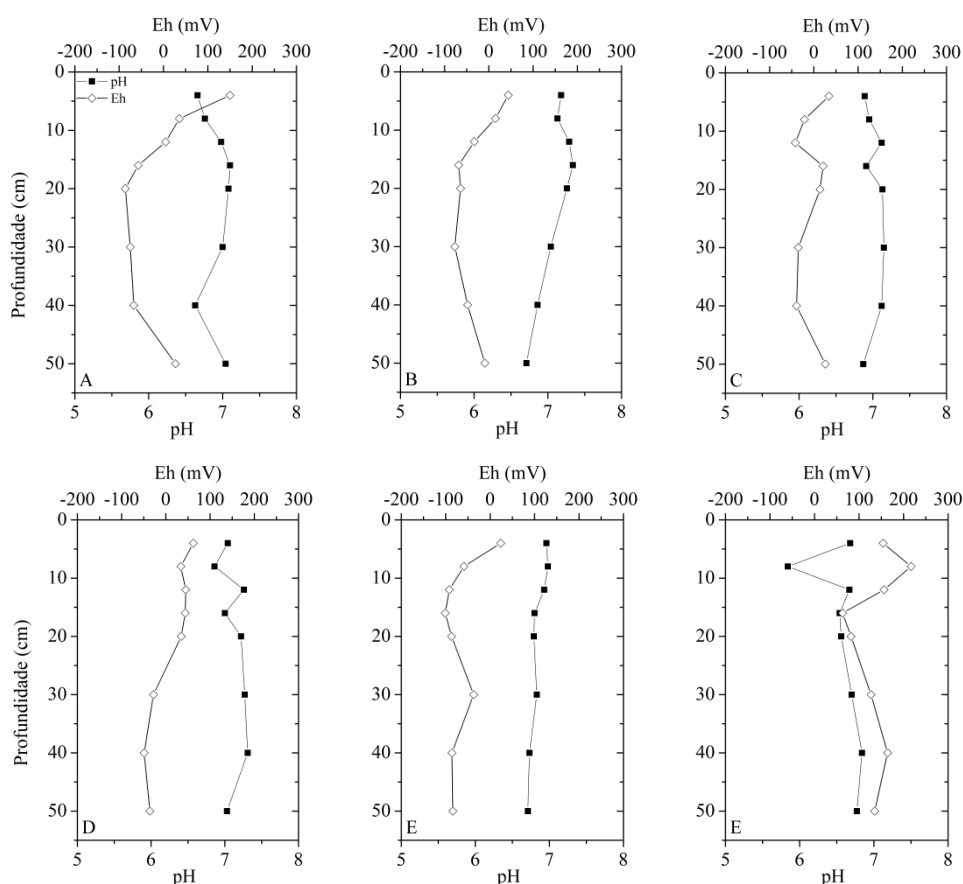


Figura 5.3. Valores pH e Eh em profundidade dos perfis de solo sob *Rhizophora* (A-C) e *Laguncularia racemosa* (D-F) no trecho inferior (A, D), trecho médio (B, E) e trecho superior (C, E)

Dentre os metais investigados, o Zn é o de maior mobilidade no solo e sua distribuição, em ambientes de pH neutro a alcalino (Figura 5.3), pode ser governada pela argila ($r = 0,65$, $p < 0,01$) e MOS ($r = 0,36$, $p < 0,05$), que desempenham papel importante na sua retenção (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

5.3.1.2 Distribuição de metais pesados nas fases minerais dos solos

Para investigar a disponibilidade de metais para o ambiente, bem como avaliar a associação destes com as principais fases minerais dos solos de ambiente redutor, foram escolhidos os perfis E3 e E6, sob *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*, respectivamente (Figuras 5.4 e 5.5). A escolha destas estações baseou-se nos teores de Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn mais elevados em comparação com as demais.

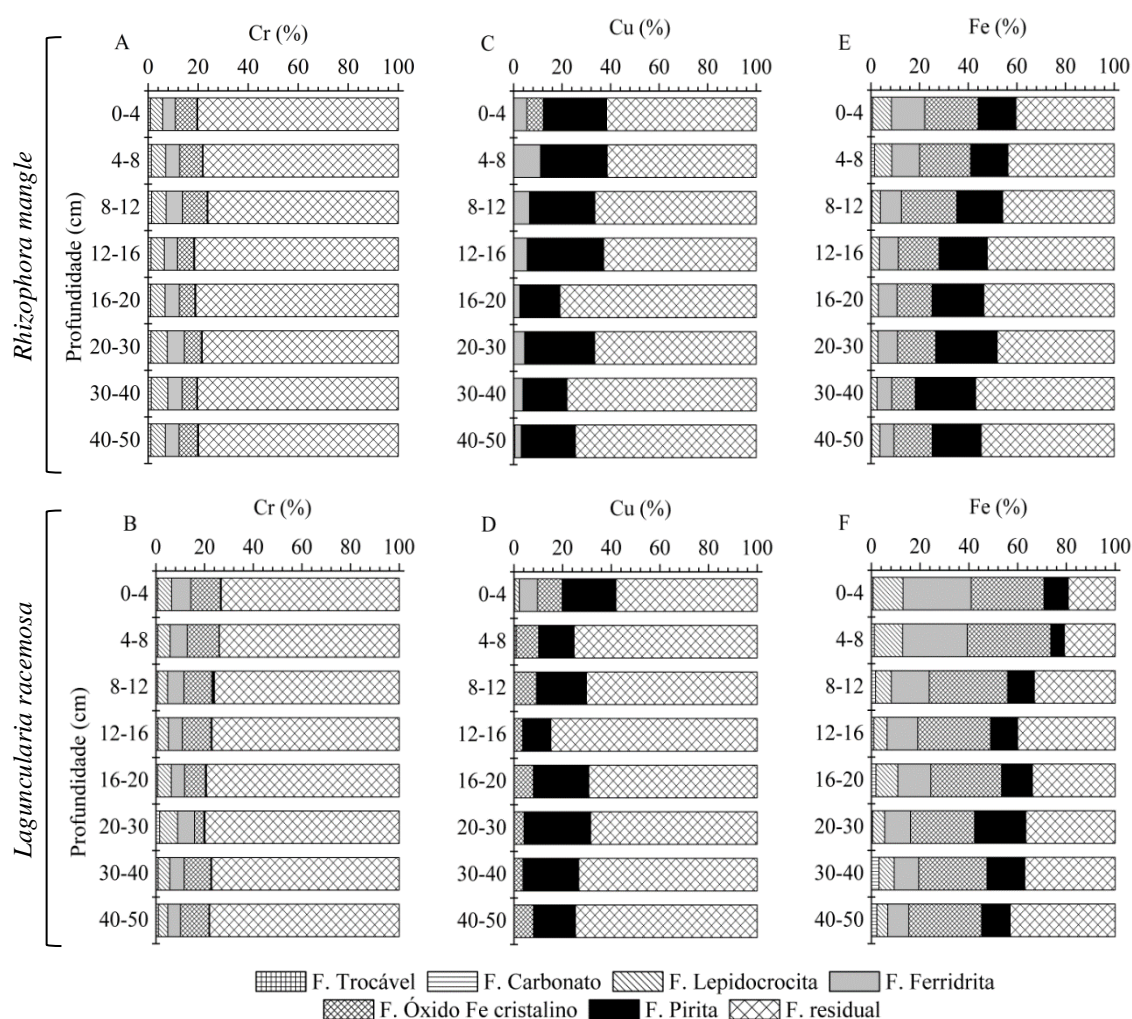


Figura 5.4. Distribuição vertical de Cr, Cu e Fe (%) associados às frações trocável (F1), carbonato (F2), lepidocrocita (F3), ferridrita (F4) óxido de ferro cristalino (F5), pirita (F6) e residual (F7) em perfis de solo sob *Rhizophora mangle* (A-C) e *Laguncularia racemosa* (D-E).

Frações disponíveis ou de baixa estabilidade, contemplando os metais trocáveis e associados à carbonatos, foram baixas, representando, no máximo 1,56% e 10,6% do total, respectivamente.

Metais, a exceção do Fe, associados à fração residual, representada por silicatos e matéria orgânica, predominaram nas duas estações, principalmente para Cr, Mn e Pb. Este resultado, juntamente com os valores baixos para metais nas frações trocável e carbonato, indicam a baixa disponibilidade dos metais em curto prazo, especificamente aqueles de toxicidade conhecida (Cr, Pb). Exceção deve ser feita para o Cu, por se tratar de um elemento com grande afinidade pela MOS, é provável que parte deste Cu residual esteja em compostos orgânicos, como verificado por Chakraborty et al. (2015). Ao investigar a associação de Cu com fases minerais e orgânicas de sedimentos de manguezal, os autores encontraram cerca de 80% do Cu na fração residual, e de 10 a 21% do Cu total ligado à fração MO (extraída com

H₂O₂), atestando a importância dos ligantes orgânicos na disponibilidade e especiação do elemento no sistema. Inferências acerca da disponibilidade do Cu complexoado pela MOS dependem da labilidade do material e estabilidade dos complexos organo-metálicos.

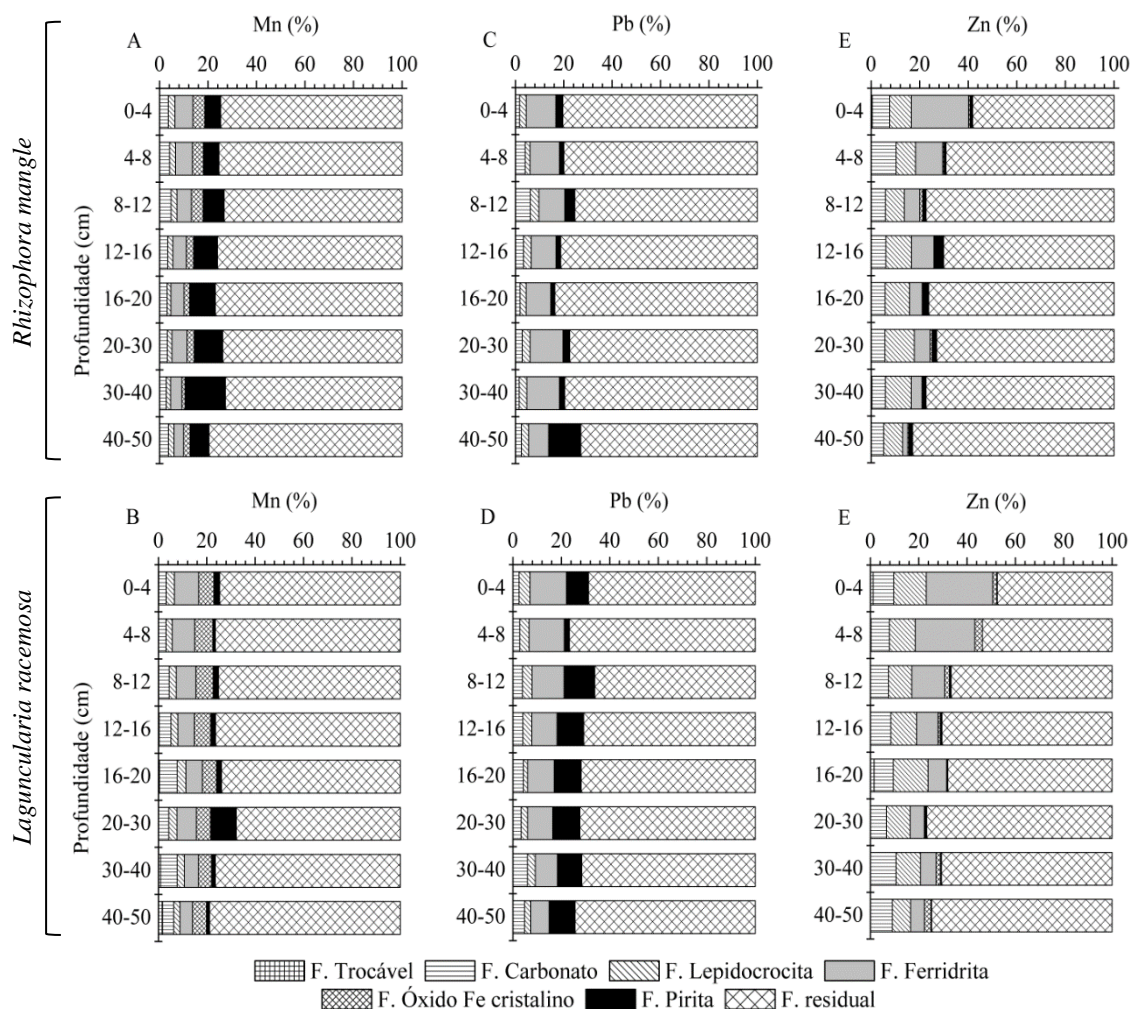


Figura 5.5. Distribuição vertical de Mn, Pb e Zn (%) associados às frações trocável, carbonato, ferridrita, lepidocrocita, óxido de ferro cristalino, pirita e residual em perfis de solo sob *Rhizophora mangle* (A-C) e *Laguncularia racemosa* (D-E)

O segundo compartimento mineral, em abundância, diz respeito às frações redutíveis, representadas pela lepidocrocita (F3), ferridrita (F4) e óxido de ferro cristalino (F5). Para o Cr, especificamente, a associação com a fase redutível era esperada devido à sua grande afinidade pelo ferro (elemento siderófilo). Inclusive é reconhecido o papel do Fe na mobilidade e disponibilidade de cromo (FENDORF et al., 2004).

Os padrões de distribuição das frações redutíveis para Fe foram distintos entre os perfis (Figura 5.4E e F). Na estação E3, sob *Rhizophora*, o $\sum F3+F4+F5$ variou de 26 a 57% enquanto que na E6, sob *Laguncularia*, a variação foi de 42 a 72% do ferro total. Esta

discrepância, provavelmente, deve-se às condições de oxirredução distintas entre as estações, corroborando a relação de aumento de frações oxidadas em ambientes óxicos e subóxicos (Figura 5.6) (MACHADO et al., 2014). Os teores, em ambos os casos, seguiram a seguinte ordem decrescente: óxido ferro cristalino (F5) > ferridrita (F4) > lepidocrocita (F3).

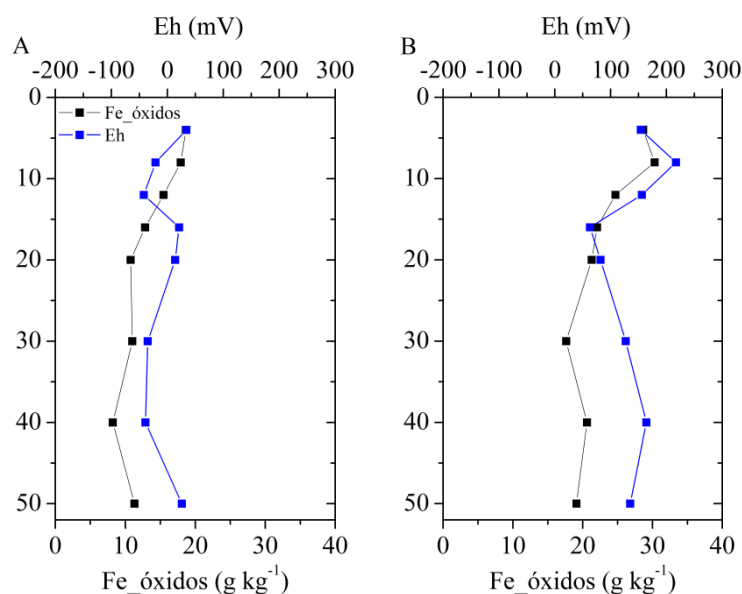


Figura 5.6. Valores de Eh e Fe ligado à fração óxidos ($\sum F3 + F4 + F5$) (mg kg^{-1}) nos solos sob *Rhizophora mangle* (A) e *Laguncularia racemosa* (B)

Em ambas as estações houve predomínio de oxi-hidróxidos de ferro na superfície (0-4 cm), dada à exposição da camada superficial ao oxigênio, tornando o meio oxidado. O aumento da profundidade implicou em diminuição desta fração como consequência da depleção dos valores de Eh (Figura 5.6).

Dentre as frações de oxi-hidróxidos, o zinco esteve associado majoritariamente à ferridrita, seguido por lepidocrocita e, por último, à formas de óxido de maior cristalinidade. Machado et al. (2014) encontraram mesma tendência de associação de Zn com fases amorfas (ferridrita como fase mineral predominante) indicando o potencial de disponibilidade do Zn-óxidos visto a baixa estabilidade das fases minerais de baixa cristalinidade. Assim como o ferro, houve depleção da fração óxido-Zn em função da profundidade (Figura 5.7), bem como diferenças entre perfis já justificadas pelos valores de Eh distintos.

Chumbo e Mn associados à oxi-hidróxidos não ultrapassaram 15% dos teores totais destes elementos, indicando que outros compartimentos geoquímicos (silicatos) condicionam sua distribuição e disponibilidade.

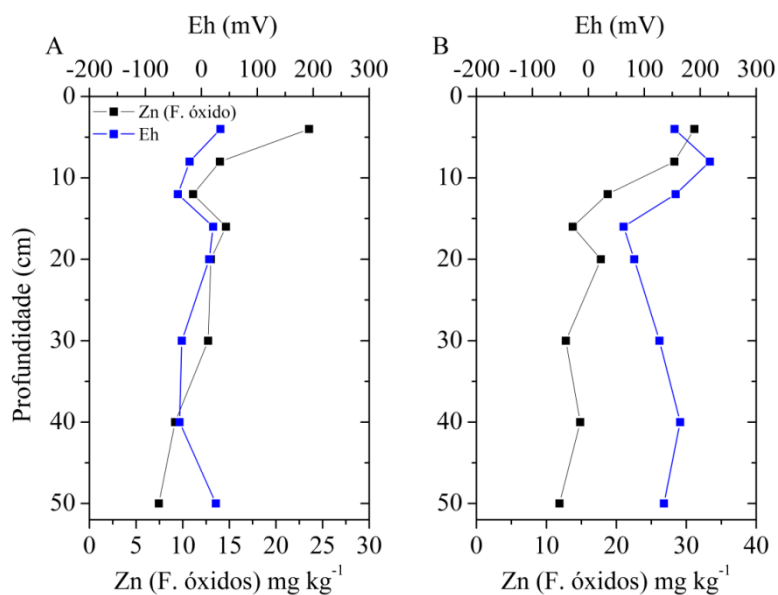


Figura 5.7. Valores de Eh e Zn ligado à fração óxidos ($\sum F3 + F4 + F5$) (mg kg⁻¹) nos solos sob *Rhizophora mangle* (A) e *Laguncularia racemosa* (B)

Os resultados evidenciaram a importância da fração pirita, principalmente, para os ciclos biogeoquímicos do Cu e Fe, correspondendo a 11,6-31,5% e 5,6-25,3% dos teores totais dos respectivos elementos. Os menores teores encontrados nas camadas acima de 20 cm são, provavelmente, devido às trocas gasosas na interface solo-atmosfera, o que desfavorece a redução do sulfato, necessária para a formação de HS⁻ (precursor da pirita). A associação destes elementos com a fração pirita refletiu em graus de piritização elevados (Figura 5.8), chegando a 87,73% para Cu e 57,74% para Fe. Em termos práticos, significa que até 87% e 57% da fração reativa de Cu e Fe ($\sum F1-F5$) foi precipitada na forma de sulfeto (pirita, calcopirita).

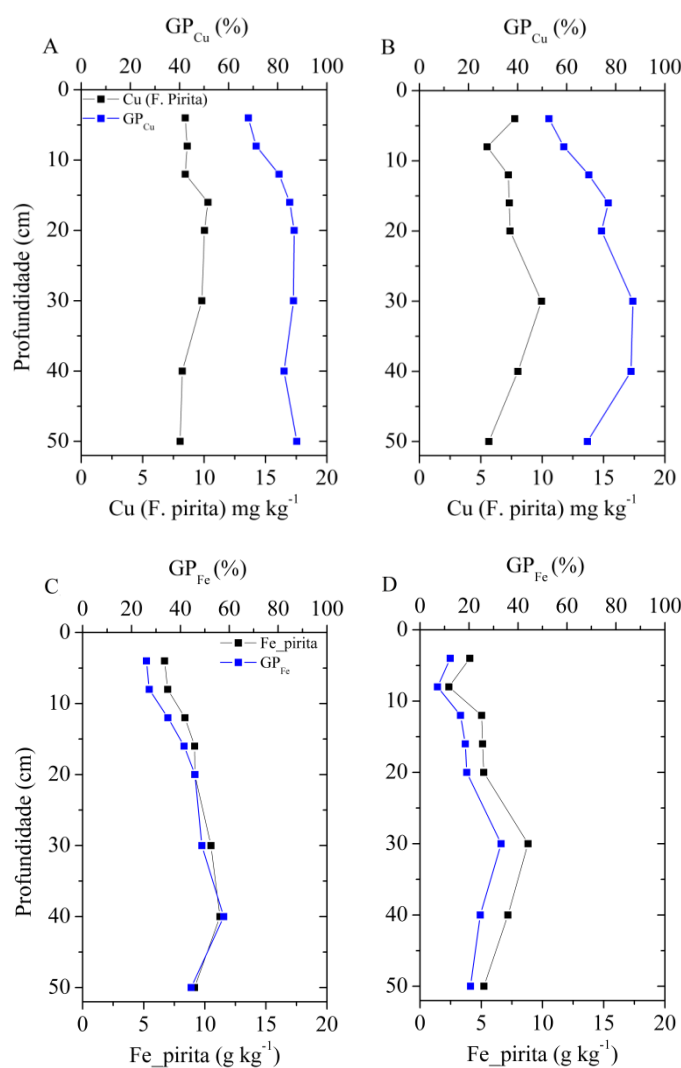


Figura 5.8. Distribuição vertical do grau de piritização e fração pirita (mg kg^{-1}) para Cu e Fe nos solos sob *Rhizophora mangle* (A, C) e *Laguncularia racemosa* (B, D)

Apesar das condições físicas e químicas observadas nos perfis estudados, especificamente na estação E3, serem ideais para o acúmulo de Cu e Fe na fração pirita, alterações no pH e Eh podem resultar na disponibilização dos metais (MACHADO et al., 2014). Neste contexto, o solo passa a ser fonte secundária dos elementos para o ambiente. Este processo é mais acentuado para o Cu, visto a ocorrência de precipitação de Fe na forma de oxihidróxidos em ambientes oxidados.

O aumento da fração pirita sempre esteve associado à redução da fração óxidos, uma vez que os processos exigem condições físico-químicas inversas. Nas estações E3 e E6, houve predomínio de oxi-hidróxidos de ferro na superfície (0-4 cm) e com o aumento da profundidade verificou-se decréscimo desta fração em detrimento do aumento do sulfeto de ferro (Fe-pirita). Esta dinâmica evidencia a importância do potencial da oxirredução na disponibilidade e especiação de Fe no ambiente.

Não é esperada incorporação de Cr, Mn, Pb e Zn na fração pirita (MORSE; LUTHER, 1999) sendo esta relação refletida nos baixos graus de piritização para Cr e Zn, com porcentagens médias de 1,92 e 4,51%, respectivamente. Contudo, os graus de piritização elevados para Mn (4,28-61,14%) e Pb (9,24-49,21%) podem ser justificados pela co-precipitação destes elementos com a fração pirita (MACHADO et al., 2014; MORSE; LUTHER, 1999). Os teores de Cd e Ni apresentaram teores abaixo do limite de detecção para as frações geoquímicas.

5.3.2 Metais nas matrizes biológicas

5.3.2.1 Metais em plantas

Os teores de metais seguiram a seguinte ordem decrescente, em mg kg^{-1} nas folhas de *Rhizophora* e *Laguncularia*: $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr}$. Os valores para Cd e Pb foram abaixo do limite de detecção (Tabela 5.5), exceto para a estação E5, com valor médio de $2,78 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb.

Tabela 5.5. Teores de metais em folhas (mg kg^{-1}) de *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*

Id.	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
----- mg kg^{-1} -----								
<i>Rhizophora mangle</i>								
E1	<LD	0,05±0,00	0,64±0,12	56,13±1,68	nd	0,09±0,02	<LD	2,88±0,08
E2	<LD	0,07±0,02	1,47±0,33	65,15±3,10	nd	0,25±0,02	<LD	3,23±0,47
E3	<LD	0,07±0,02	0,60±0,18	76,58±0,63	nd	0,13±0,00	<LD	3,00±0,50
<i>Laguncularia racemosa</i>								
E4	<LD	0,10±0,00	0,82±0,12	53,38±3,13	nd	0,10±0,02	<LD	7,10±1,20
E5	<LD	0,70±0,15	2,13±0,55	333,20±15,30	nd	1,68±0,25	2,78±0,18	6,80±0,75
E6	<LD	0,10±0,05	1,85±0,03	191,38±6,02	nd	0,30±0,07	<LD	5,00±1,70

*<LD: abaixo do limite de detecção. Limites de detecção: Cd ($0,001 \text{ mg L}^{-1}$), Cr ($0,007 \text{ mg L}^{-1}$), Cu ($0,002 \text{ mg L}^{-1}$), Fe ($0,115 \text{ mg L}^{-1}$), Mn (mg L^{-1}), Ni ($0,011 \text{ mg L}^{-1}$), Pb ($0,011 \text{ mg L}^{-1}$) e Zn ($0,056 \text{ mg L}^{-1}$). nd: não determinado

De maneira geral, foram verificados teores de metais mais elevados em folhas de *Laguncularia* em relação às de *Rhizophora*, considerando que a comparação foi realizada entre vegetações na mesma posição em relação à foz (E1 e E4; E2 e E5; E3 e E6), em que os valores de metais totais são semelhantes (Tabelas 5.3 e 5.4). Esta tendência foi observada por Bernini et al. (2010) ao comparar teores de macro e micronutrientes nestas duas espécies. Enquanto *Rhizophora* acumulou, preferencialmente Mn, *Laguncularia* apresentou teores de Fe, Zn e Cu maiores em folhas. Isto pode evidenciar maior capacidade de bioacumulação de metais pela espécie *Laguncularia*. Os teores de Cu, Fe e Zn foram próximos aos encontrados

por Bernini et al. (2006), ao investigar a composição de macro e micronutrientes em espécies de mangue. A comparação dos teores foliares de metais tóxicos com os de outros locais não é adequada visto à ampla variação de atributos físicos e químicos e o grau de contaminação *in situ* que podem condicionar maior ou menor absorção.

Os coeficientes de Acumulação Biológica (CAB) para todos os metais avaliados e estações foram abaixo de 1,0, valor mínimo para considerar as espécies como bioacumuladoras (Tabela 5.6). Estes resultados são justificados pelo baixo potencial de translocação de metais por estas espécies de mangue, havendo indícios na literatura de que há acúmulo de metais nas raízes (não avaliado no presente trabalho) (ZHOU et al., 2011). Foi verificado que um dos mecanismos responsáveis pela transferência limitada dos metais contidos no solo e/ou raízes para a parte aérea diz respeito à alterações na anatomia de raízes (Ex. lignificação da periderme e aumento da relação entre córtex e o cilindro vascular) em resposta à contaminação por metais (SOUZA et al., 2014a, b).

Tabela 5.6. Coeficientes de Acumulação Biológica (CAB) para *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*

Id.	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
<i>Rhizophora mangle</i>								
E1	-	0,001	0,030	0,002	-	0,007	-	0,05
E2	-	0,001	0,068	0,002	-	0,014	-	0,05
E3	-	0,001	0,016	0,002	-	0,006	-	0,04
<i>Laguncularia racemosa</i>								
E4	-	0,001	0,039	0,002	-	0,005	-	0,11
E5	-	0,011	0,069	0,009	-	0,097	0,109	0,11
E6	-	0,001	0,046	0,004	-	0,014	-	0,07

Além de estratégias anatômicas desenvolvidas por espécies de mangue, a formação de placas de ferro na superfície das raízes também pode condicionar o transporte de metais para as folhas (DU et al., 2013; LI et al., 2017; MACHADO et al., 2005; PI et al., 2011), ora aumentando a absorção pela planta, ora imobilizando os metais em sua estrutura. A formação destas placas de ferro ocorre na superfície de raízes adaptadas à ambientes encharcados (a exemplo de *Rhizophora* e *Laguncularia*), onde comumente a rizosfera é oxidada, graças a liberação de oxigênio radial. Estas plantas, geralmente, apresentam sistemas de aeração interna que facilitam a difusão do oxigênio até o sistema radicular, permitindo, assim, a respiração das raízes em meio ausente ou com baixa concentração de oxigênio. Íons de Fe²⁺ presentes no solo não rizosférico podem difundir-se para a rizosfera, sofrer oxidação abiótica ou biótica (bactérias oxidantes de Fe) e precipitar-se na forma de óxidos (DU et al., 2013; TRIPATHI et al., 2014).

Placas de ferro podem agir como barreira ao transporte de metais para as folhas devido a afinidade dos oxi-hidróxidos de ferro por diversos metais como o Cr, Mn, Pb e Zn (resultados da extração sequencial), como observado por Machado et al. (2005). Os autores verificaram a ocorrência de placas de ferro em raízes de mudas de *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle*, sendo sugerido que as placas são o principal mecanismo de exclusão de metais, especialmente Mn.

5.3.2.2 Metais em ostras

Os valores de metais em ostras não apresentaram um padrão definido em função da posição fisiográfica e vegetação (Tabela 5.7), o que indica que o acúmulo é condicionado por outros fatores, a exemplo da disponibilidade do metal no solo/sedimento e dos teores dos elementos na água (matriz não avaliada). Exceção é observada nos valores de Cr, Fe, Ni e Zn mais elevados na estação E3 em relação às demais sob *Rhizophora*.

Tabela 5.7. Teores de metais em tecido comestível de *Crassostrea rhizophorae* (mg kg⁻¹ com base em massa úmida)

Id.	Cd	Cr	Cu	Fe mg kg ⁻¹	Mn	Ni	Pb	Zn
<i>Rhizophora mangle</i>								
E1	0,07±0,01	0,09±0,01	2,69±0,07	43,83±15	nd	0,13±0,01	<LD	163,33±11
E2	0,07±0,00	0,10±0,00	3,30±0,03	48,42±5,1	nd	0,12±0,01	<LD	174,73±4,7
E3	0,07±0,01	0,14±0,04	1,35±0,14	104,76±20	nd	0,14±0,01	<LD	363,81±29
<i>Laguncularia racemosa</i>								
E4	0,07±0,00	0,14±0,04	2,66±0,34	47,18±24	nd	0,14±0,01	<LD	151,91±24
E5	0,06±0,01	0,08±0,00	1,85±0,18	73,59±25	nd	0,14±0,02	<LD	271,78±19
E6	na	na	na	na	na	Na	na	na
LM**	2,0	-	-	-	-	-	1,5	-

*<LD: abaixo do limite de detecção. **LM: Limite máximo preconizado pela ANVISA (2013) para moluscos bivalves; Limites de detecção: Cd (0,001 mg L⁻¹), Cr (0,0005 mg L⁻¹), Cu (0,0001 mg L⁻¹), Fe (0,252 mg L⁻¹), Mn (mg L⁻¹), Ni (0,009 mg L⁻¹), Pb (0,029 mg L⁻¹) e Zn (0,025 mg L⁻¹). nd: não determinado. na: não analisado

As concentrações de metais seguiram a seguinte ordem decrescente, em mg kg⁻¹, em base de massa úmida: Zn > Fe > Cu > Ni > Cr > Cd. Os valores de chumbo foram inferiores ao limite de detecção. Os teores de Cd e Pb encontradas em tecido comestível de *Crassostrea rhizophorae* não oferecem riscos à saúde humana, podendo ser consumidas sem restrições, de acordo com os limites máximos preconizados pela ANVISA (Tabela 5.7).

Os Fatores de Acumulação Sedimento-Biota (FASB) para Cr, Cu, Fe e Pb foram menores que a unidade (Figura 5.9), indicando que a bioacumulação de metais nos bivalves é baixa. Isto pode ser decorrente da baixa disponibilidade de metais no solo, minimizando a transferência do metal para a água, de onde as ostras absorvem metais diretamente. Como os

valores de Cd nos solos foram abaixo do limite de detecção, O FASB não foi calculado para o elemento.

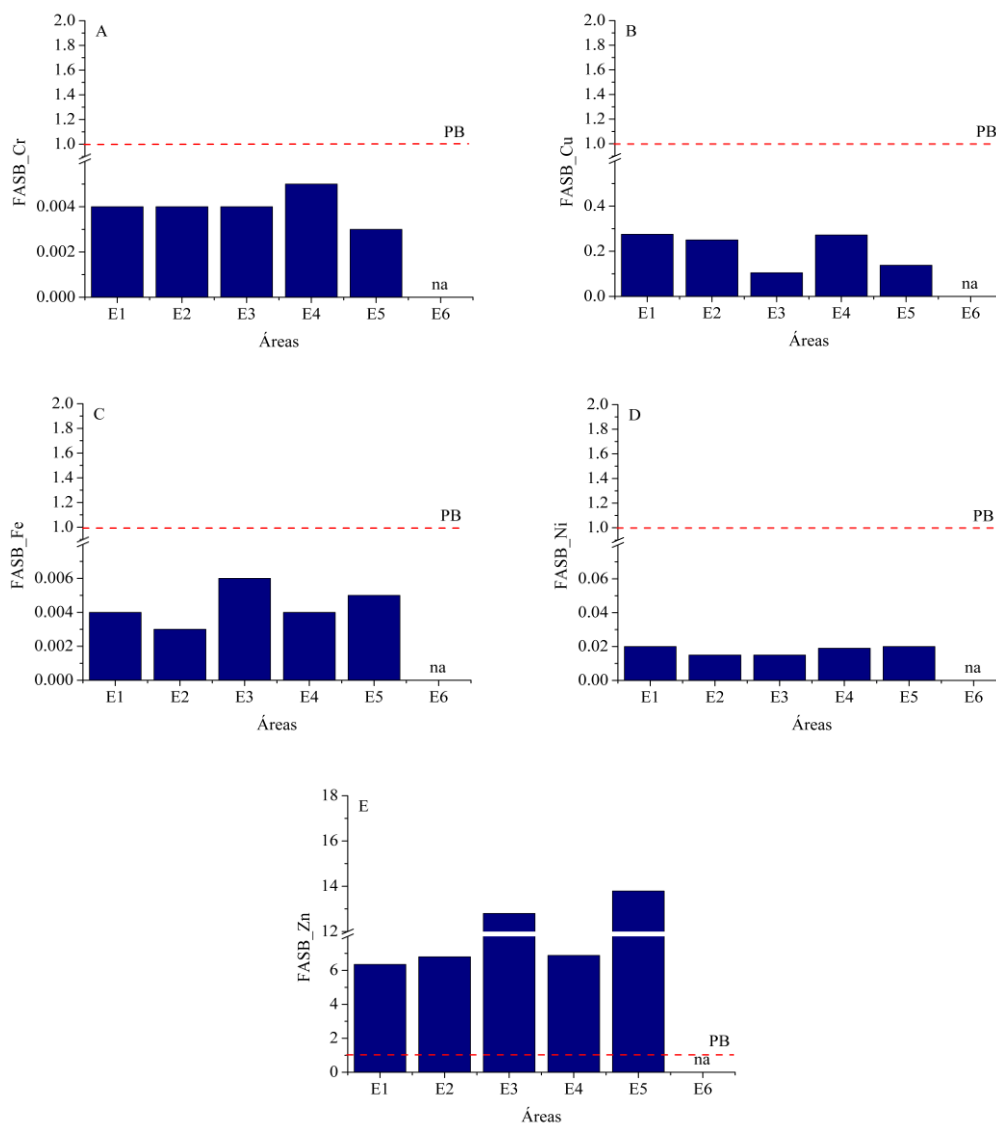


Figura 5.9. Fatores de Acumulação Sedimento-Biota (FASB) para Cr, Cu, Fe, Pb e Zn, a partir de *Crassostrea rhizophorae*, em mg kg^{-1} , com base em massa úmida. na: não avaliado. PB: Potencial de bioacumulação acima 1,0

Diferentemente dos demais metais, O FASB para Zn variou de 6,3 (E1) a 13,79 (E5) (Figura 5.9E), indicando que *Crassostrea rhizophorae* constitui-se um bioacumulador do elemento, como verificado em outros estudos envolvendo espécimes do gênero (JONATHAN et al., 2017; RIZO et al., 2010). O alto potencial de bioacumulação de Zn pela ostra pode estar associado à maior disponibilidade do elemento no solo em detrimento de outros. Embora, somente 2 das 6 estações tenham sido avaliadas quanto à distribuição de Zn nas frações

geoquímicas, ambas apresentaram Zn associado às frações amorfas de Fe em superfície, fases minerais menos estáveis (MACHADO et al., 2014).

Apesar da ANVISA não indicar um limite máximo para Zn, órgãos de segurança alimentar de outros países estipularam um teor máximo de ingestão tolerável (TIT), que não oferece risco de efeito adverso. No caso dos Estados Unidos, o valor para Zn é de 300 mg dia⁻¹, considerando um adulto acima de 20 anos (TRUMBO et al., 2001). A comparação com esta referência indica que o consumo de ostras provenientes do manguezal do Rio Botafogo não oferece risco à saúde humana já que seria necessário o consumo de 73 ostras ao dia para exceder o TIT.

5.4 CONCLUSÕES

Teores totais de metais em solos de manguezal do Rio Botafogo são essencialmente de origem litogênica, podendo haver aportes antrópicos, principalmente para Cr, com valores excedendo às áreas de referência. Os dados de metais totais e atributos físicos e químicos não foram suficientes para indicar diferenças decorrentes da vegetação. As discrepâncias entre estações, provavelmente, estão associadas à posição na paisagem. Frações prontamente disponíveis (trocável e carbonato) negligenciáveis associado ao predomínio de metais pesados na fração residual indicaram a baixa disponibilidade destes elementos no meio, refletida na transferência limitada de metais do solo para biota. As frações oxi-hidróxidos (lepidocrocita, ferridrita e óxido de ferro cristalino) e pirita foram condicionadas pelo potencial de oxirredução e pH do meio e constituem *pools* geoquímicos de metais pesados, em especial para o Cu, Fe e Zn. Sendo assim, o estudo da dinâmica do ferro é imprescindível para a elucidação dos reservatórios de metais pesados em solos manguezal. Porém, sua avaliação deve ser criteriosa e baseada na observação do ambiente. Mudanças nas condições físico-químicas condicionam os compartimentos geoquímicos e podem alterar a função do solo como dreno, passando a ser fonte secundária de metais pesados.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução nº 42, de 29 de agosto de 2013: **dispõe sobre o regulamento técnico sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos**. Brasília, 2013.

ANALUDDIN, K.; SHARMA, S.; JAMILI; SEPTIANA, A.; SAHIDIN, I. Heavy metal bioaccumulation in mangrove ecosystem at the coral triangle ecoregion, Southeast Sulawesi, Indonesia. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 125, n. 1-2, p. 472-480, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.065>>.

ALVAREZ, J. R. E.; MONTERO, A. A.; JIMÉNEZ, N. H.; MUÑIZ, U. O.; PADILHA, A. R.; MOLINA, R. J.; VERA, S. Q. Nuclear and related analytical methods applied to the determination of Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in a red ferralitic soil and Sorghum samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Dordrecht, v. 247, n. 3, p. 479-486, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1010640009301>>.

ARRIVABENE, H. P.; SOUZA, I.; CÓ, W. L. O.; RODELLA, R. A.; WUNDERLIN, D. A.; MILANEZ, C. R. Functional traits of selected mangrove species in Brazil as biological indicators of different environmental conditions. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 476, p. 496-504, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.032>>.

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**, Oxford, v. 81, n. 1, p. 262-267, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.029>>.

BERNINI, E.; DA SILVA, M. A. B.; CARMO, T. M. S.; CUZZUOL, G. R. F. Chemical composition of sediments and leaves of mangrove species at the São Mateus river estuary, Espírito Santo State, Brazil. **Brazilian Journal of Botany**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 689-699, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-84042006000400018>>.

BERNINI, E.; DA SILVA, M. A. B.; CARMO, T. M. S.; CUZZUOL, G. R. F. Spatial and temporal variation of the nutrients in the sediment and leaves of two Brazilian mangrove species and their role in the retention of environmental heavy metals. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 22, n. 3, p. 177-187, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1677-04202010000300005>>.

BODIN, N.; N'GOM-KÂ, R.; KÂ, S.; THIAW, O. T.; TITO DE MORAIS, L.; LE LOC'H, F.; ROZUEL-CHARTIER, E.; AUGER, D.; CHIFFOLEAU, J. F. Assessment of trace metal contamination in mangrove ecosystems from Senegal, West Africa. **Chemosphere**, Oxford, v. 90, n. 2, p. 150-157, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.019>>.

BURIOLI, E. A. V.; SQUADRONE, S.; STELLA, C.; FOGLINI, C.; ABETE, M. C.; PREARO, M. Trace element occurrence in the Pacific oyster *Crassostrea gigas* from coastal marine ecosystems in Italy. **Chemosphere**, Oxford, v. 187, p. 248-260, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.102>>.

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 Agrônomo de Campinas**. Campinas, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

- CHAKRABORTY, P.; SARKAR, A.; VUDAMALA, K.; NAIK, R.; NATH, B. N. Organic matter—a key factor in controlling mercury distribution in estuarine sediment. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 173, p. 302-309, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.10.005>>.
- 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**, Oxford, v. 135, p. 156-165, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.013>>.
- DANG, D. H.; LENOBLE, V.; DURRIEU, G.; OMANOVIC, D.; MULLOT, J. U.; MOUNIER, S.; GARNIER, C. Seasonal variations of coastal sedimentary trace metals cycling: Insight on the effect of manganese and iron (oxy) hydroxides, sulphide and organic matter. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 92, n. 1-2, p. 113-124, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.048>>.
- DAVIES, B. E. Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 38, n. 1, p. 150-151, 1974. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1974.03615995003800010046x>>.
- DUARTE, L. F. A.; SOUZA, C. A.; NOBRE, C. R.; PEREIRA, C. D. S.; PINHEIRO, M. A. A. Multi-level biological responses in *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763)(Brachyura, Ucididae) as indicators of conservation status in mangrove areas from the western atlantic. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 133, p. 176-187, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.07.018>>.
- DU, J.; YAN, C.; LI, Z. Formation of iron plaque on mangrove Kandalar. Obovata (SL) root surfaces and its role in cadmium uptake and translocation. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 74, n. 1, p. 105-109, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.07.023>>.
- FENDORF, S.; LA FORCE, M. J.; LI, G. Temporal changes in soil partitioning and bioaccessibility of arsenic, chromium, and lead. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, n. 6, p. 2049-2055, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/doi:10.2134/jeq2004.2049>>.
- FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L. SOUZA JÚNIOR, 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). **Journal of Soils and Sediments**, Heidelberg, v. 10, n. 6, p. 995-1006, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11368-010-0224-4>>.
- FERREIRA, T. O. **Processos pedogenéticos e biogeoquímica de Fe e S em solos de manguezais**. 2006. 142 F. Tese (Doutorado em Ciência do Solo e Nutrição Mineral de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2006.
- FORTIN, D.; LEPPARD, G. G.; TESSIER, A. Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 57, n. 18, p. 4391-4404, 1993. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90490-N](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90490-N)>.

HARBISON, P. A. T. Mangrove muds—a sink and a source for trace metals. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 17, n. 6, p. 246-250, 1986. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0025-326X\(86\)90057-3](https://doi.org/10.1016/0025-326X(86)90057-3)>.

HUERTA-DIAZ, M. A.; MORSE, J. W. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 29, p. 119-144, 1990. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0304-4203\(90\)90009-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(90)90009-2)>.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos analíticos (DOQ-CGCRE-008)**. Brasília, 2010. 20p. (revisão 3).

JONATHAN, M. P.; MUNÓZ-SEVILLA, N. P.; GÓNGORA-GÓMES, A. M.; VARELA, R. G. L.; SUJITHA, S. B.; ESCOBEDO-URÍAS, D. C.; RODRÍGUEZ-ESPINOSA, P. F.; VILLEGAS, L. E. C. Bioaccumulation of trace metals in farmed pacific oysters *Crassostrea gigas* from SW Gulf of California coast, Mexico. **Chemosphere**, Oxford, v. 187, p. 311-319, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.098>>.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. Springer Science & Business Media, 2007.

LI, W. C.; DENG, H.; WONG, M. H. Effects of Fe plaque and organic acids on metal uptake by wetland plants under drained and waterlogged conditions. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 231, p. 732-741, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.012>>.

MACHADO, W.; BORRELLI, N. I.; FERREIRA, T. O.; MARQUES, A. G. B.; OSTERRIETH, M.; GUIZAN, C. Trace metal pyritization variability in response to mangrove soil aerobic and anaerobic oxidation processes. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 79, n. 1-2, p. 365-370, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.11.016>>.

MACHADO, W.; GUEIROS, B. B.; LISBOA-FILHO, S. D.; LACERDA, L. D. Trace metals in mangrove seedlings: role of iron plaque formation. **Wetlands Ecology and Management**, Dordrecht, v. 13, n. 2, p. 199-206, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11273-4-9568-0>>.

MACHADO, W.; SILVA-FILHO, E. V.; OLIVEIRA, R. R.; LACERDA, L. D. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 44, n. 11, p. 1277-1280, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0025326X\(02\)00232-1](https://doi.org/10.1016/S0025326X(02)00232-1)>.

MARCHAND, C.; ALLENBACH, M.; LALLIER-VERGÈS, E. Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New Caledonia). **Geoderma**, Amsterdam, v. 160, n. 3-4, p. 444-456, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.10.015>>.

MORSE, J. W.; LUTHER III, G. W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 63, n. 19-20, p. 3373-3378, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00258-6)>.

PAZ-ALBERTO, A. M.; CELESTINO, A. B.; SIGUA, G. C. Phytoremediation of Pb in the sediment of a mangrove ecosystem. **Journal of Soils and Sediments**, Heidelberg, v. 14, n. 1, p. 251-258, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11368-013-0752-9>>.

PINHEIRO, M. A. A.; SILVA, P. P. G.; DUARTE, F. A.; ALMEIDA, A. A.; ZANOTTO, F. P. Accumulation of six metals in the mangrove crab *Ucides cordatus* (Crustacea: Ucididae) and its food source, the red mangrove *Rhizophora mangle* (Angiosperma: Rhizophoraceae). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 81, p. 114-121, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.05.004>>.

PI, N; TAM, N. F. Y.; WONG, M. H. Formation of iron plaque on mangrove roots receiving wastewater and its role in immobilization of wastewater-borne pollutants. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 63, n. 5-12, p. 402-411, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.036>>.

RIZO, O. D.; REUMONT, S. O.; FUENTE, J. V.; ARADO, O. D.; PINO, N. L.; RODRÍGUEZ, K. D.; MEDERO, D. R.; RUDNIKAS, A. G.; CARBALLO, G. A. Copper, Zinc and Lead Enrichments in Sediments from Guacanayabo Gulf, Cuba, and Its Bioaccumulation in Oysters, *Crassostrea rhizophorae*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, Nova York, v. 84, p. 136-140, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00128-009-9898-y>>.

SEDLAK, D. L.; CHAN, P. G. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 61, n. 11, p. 2185-2192, 1997. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00077-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00077-X)>.

SILVA, F. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; ARAÚJO, P. R. M. Environmental risk of trace elements in P-containing fertilizers marketed in Brazil. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, Temuco, v. 17, n. 3, p. 635-647, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4067/S0718-95162017000300007>>.

SOUZA, I.; BONOMO, M. M.; MOROZESK, M.; ROCHA, L. D.; DUARTE, I. D.; FURLAN, L. M.; ARRIYABENE, H. P.; MONFERRÁN, M. V.; MATSUMOTO, S. T.; MILANEZ, C. R. D.; WUNDERLIN, D. A.; FERNANDES, M. N. Adaptive plasticity of *Laguncularia racemosa* in response to different environmental conditions: integrating chemical and biological data by chemometrics. **Ecotoxicology**, Dordrecht, v. 23, n. 3, p. 335-348, 2014a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10646-014-1191-0>>.

SOUZA, I.; MOROZESK, M.; DUARTE, I. D.; BONOMO, M. M.; ROCHA, L. D.; FURLAN, L. M.; ARRIVABENE, H. P.; MONFERRÁN, M. V.; MATSUMOTO, S. T.; MILANEZ, C. R. D.; WUNDERLIN, D. A.; FERNANDES, M. N. Matching pollution with adaptive changes in mangrove plants by multivariate statistics. A case study, *Rhizophora mangle* from four neotropical mangroves in Brazil. **Chemosphere**, Oxford, v. 108, p. 115-124, 2014b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.066>>.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ac50043a017>>.

TRIPATHI, R. D.; TRIPATHI, P.; DWIVEDI, S.; KUMAR, A.; MISHRA, A.; CHAUHAN, S.; NORTON, G. J.; NAUTIYAL, C. S. Roles for root iron plaque in sequestration and uptake of heavy metals and metalloids in aquatic and wetland plants. **Metallomics**, Cambridge, v. 6, n. 10, p. 1789-1800, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c4mt00111g>>.

TRUMBO, P.; YATES, A. A.; SCHLICKER, S.; POOS, M. Dietary reference intakes: vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 101, n. 3, p. 294-301, 2001.

WU, H.; LIU, J.; BI, X.; LIN, G.; FENG, C. C.; LI, Z.; QI, F.; ZHENG, T.; XIE, L. Trace metals in sediments and benthic animals from aquaculture ponds near a mangrove wetland in Southern China. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 117, n. 1-2, p. 486-491, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.026>>.

YU, H. Y.; LIU, C.; ZHU, J.; LI, F.; DENG, D. M.; WANG, Q.; LIU, C. Cadmium availability in rice paddy fields from a mining area: the effects of soil properties highlighting iron fractions and pH value. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 209, p. 38-45, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.021>>.

ZHANG, C.; YU, Z.; ZENH, G.; JIANG, M.; YANG, Z.; CUI, F.; ZHU, M.; SHEN, L.; HU, L. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. **Environment International**, Oxford, v. 73, p. 270-281, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.010>>.

ZHOU, Y. W.; PENG, Y. S.; LI, X. L.; CHEN, G. Z. Accumulation and partitioning of heavy metals in mangrove rhizosphere sediments. **Environmental Earth Sciences**, Nova York, v. 64, n. 3, p. 799-807, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12665-011-0904-4>>.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A proposta de investigar os teores e disponibilidade de metais pesados, especificamente o Hg, em solos de manguezal do Rio Botafogo, surgiu a partir do levantamento do histórico local, que mostra a ocorrência de atividades agrícolas e industriais, inclusive de uma indústria de soda-cloro às margens do Rio Botafogo desde a década de 60. Nos anos 80, as primeiras avaliações na área já indicavam contaminação de sedimentos e água por Hg. Embora registros subsequentes com enfoque para metais em sedimentos do estuário Botafogo existam, estudos como este, voltados para os solos e matrizes biológicas do manguezal do entorno, são fundamentais para verificar a dinâmica e disponibilidade de metais neste ecossistema, tão necessário para a manutenção do estuário e comunidade ribeirinha local.

Os resultados deste trabalho representam o primeiro passo para a elucidação da dinâmica de Hg no local: primeiro por mostrar a ocorrência de contaminação por Hg no manguezal e, posteriormente, por discutir aspectos acerca da disponibilidade e fatores condicionantes dos metais nos solos, evidenciando a capacidade do solo em limitar a transferência dos contaminantes para as matrizes biológicas avaliadas, agindo como filtro do contaminante. Contudo, alterações ocasionadas nas condições físicas e químicas do sistema pode romper o equilíbrio atual, podendo disponibilizar Hg para o ambiente, elevando sobremaneira o risco de poluição. As alterações podem ser causadas por processos naturais ou atividade antrópica, como a construção de tanques de carcinocultura e expansão das atividades agrícolas, prováveis na área. Por isso, estudos de cunho mais refinados são mandatórios para elucidar a dinâmica de Hg neste ambiente.

Apesar de informações quanto ao Hg total e frações associadas às fases minerais e orgânicas do solo indicarem a contaminação do manguezal do Rio Botafogo e o potencial de disponibilidade do contaminante, aspectos relacionados à toxicidade e acessibilidade, a exemplo da determinação de espécies organomecuriais, deverão auxiliar em avaliações mais adequadas quanto ao risco à biota local. Ainda neste viés, análises de risco à saúde humana, contemplando as principais rotas de exposição, alimentos provenientes do manguezal consumidos pela comunidade ribeirinha e avaliações quanto ao nível de Hg nos seres humanos precisam ser realizadas.