

BIODISPONIBILIDADE DE Cu E Pb EM SEDIMENTOS DE UM CANAL DE MARÉ AFLUENTE DO ESTUÁRIO DO JAGUARIBE – CE

Torres¹, R. F.; Lacerda¹, L. D.; Aguiar¹, J. E.

¹Instituto de Ciências do Mar-Labomar/UFC. Avenida da abolição 3207. CEP: 60125-081 Meireles Fortaleza Ceará. Fone: (85) 32426422. e-mail- roselinefreiretorres@hotmail.com

RESUMO

A determinação da concentração dos metais Cu, Pb e Al foi realizada por metodologia de extração seqüencial para a verificação da sua biodisponibilidade em sedimentos de fundo coletados em um canal de maré afluyente do estuário do Rio Jaguaribe que recebe efluentes de fazendas de carcinicultura intensiva. Os resultados sugerem que o Cu, com correlações significativas com o teor de matéria orgânica, encontra-se associado aos efluentes da carcinicultura, provavelmente originado em restos de animais e insumos utilizados. A associação do Pb com o Al, seus níveis não detectáveis na extração com HCl 0,1N, por outro lado, sugere aportes geogênicos deste metal.

Palavras chave: biodisponibilidade de metais, extração seqüencial, sedimento.

INTRODUÇÃO

O Rio Jaguaribe é o principal curso d'água do Estado do Ceará. Sua bacia inferior drena uma área cerca de 1.350Km² e abriga importante pólo carcinicultor com cerca de 1000 ha de tanques. Apesar da grande expansão da carcinicultura na região, o impacto de seus efluentes sobre os ecossistemas naturais pela geração de resíduos metabólicos e alimentos não consumidos, ainda foi pouco avaliado. Recentemente, as emissões de Cu por esta fonte foram estimadas a partir do uso de fatores de emissão sugerindo a importância da atividade como fonte local de metais para o meio ambiente (LACERDA *et al.*, 2006). Entretanto, não se conhece o destino desses metais nos sistemas receptores, a sua incorporação à biota ou sua acumulação em sedimentos.

Os sedimentos são considerados importantes compartimentos de acumulação de metais ou fonte de liberação de metais para um sistema aquático (MURRAY, 1999). Assim, por causa de sua capacidade de reter metais, os sedimentos podem refletir a qualidade da água e registrar os efeitos de emissões antrópicas (OLIVEIRA *et al.*, 2006). A incorporação desses metais pode ocorrer através de processos de adsorção e complexação, apresentando grande capacidade de acumulação aqueles sedimentos de granulometria fina e com teor elevado de matéria orgânica (LACERDA & MARINS, 2006). Através de mudanças nas características físico-químicas os metais podem ser remobilizados para a coluna d'água tornando-se, disponíveis para a incorporação por organismos. Vários estudos têm demonstrado que a forma lábil ou biodisponível dos metais possui maior toxicidade do que a forma complexada por ligantes orgânicos ou adsorvida no material particulado.

Técnicas analíticas de extração de metais pesados em sedimentos estuarinos têm sido amplamente empregadas para estabelecer a fração biodisponível de metais e identificar a contribuição das fontes antrópicas. Essa metodologia foi eficiente na determinação da concentração de Cu e Zn em viveiros de fazendas de camarão da região (LOPES, 2006). Desta forma, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a biodisponibilidade dos elementos Cu e Pb no sedimento através de metodologia de extração seqüencial e correlacionar a concentração dos metais aos teores de matéria orgânica encontrados nas amostras, provavelmente originadas a partir da aqüicultura.

MATERIAIS E MÉTODOS

As estações de amostragem foram distribuídas ao longo de um canal de maré receptor de efluentes de carcinicultura afluyente ao rio. A amostragem de sedimento teve início a partir da foz, se estendendo até a região de lançamento dos efluentes (Fig. 1). Em cada estação também foram medidos os parâmetros físico-químicos: pH, Salinidade, Condutividade, Condutância e Oxigênio Dissolvido.

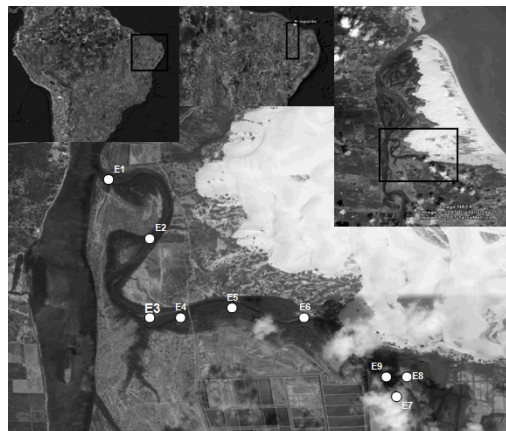


Figura 1. Mapa mostrando a distribuição das estações de amostragem no canal de maré no estuário do Rio Jaguaribe (CE)

As amostras de sedimento foram coletadas com o auxílio de uma pá plástica em nove estações de amostragem. Foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas sob refrigeração até a chegada ao laboratório onde foram secas em estufa à 60 °C, preservadas em frascos hermeticamente fechados e armazenadas em ambiente climatizado à 20 °C até o momento da análise. No procedimento de digestão seqüencial das amostras, feitas em duplicata, foram pesados 2g de sedimento. Em seguida, foram adicionados 20 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1N às amostras, que foram levadas para agitador mecânico por 2 horas, para a extração dos metais biodisponíveis. Ao material residual da primeira extração, foram adicionados 20 mL de água régia 50% (HCl:HNO₃ 3:1), aquecidos em banho-maria por 2 horas, para a extração dos metais fortemente ligados ao sedimento (FISZMAN *et al.*, 1984, com adaptações). Essa digestão possivelmente retira todo o metal que esteja na fração trocável, oxidável carbonática, considerada a força do reagente usado, excetuando-se somente a fração residual (metal associado a silicatos de origem litogênica, que não caracteriza contaminação antrópica (FISZMAN *et al.*, 1984; MARINS, 1998).

As concentrações de Cu, Pb e Al foram determinados a partir das leituras dos extratos obtidos por espectrofotometria de absorção atômica de chama em um modelo AA-6200 da Shimadzu, calibrado através de soluções-padrão dos respectivos metais em solução nítrica. A exatidão da metodologia empregada foi medida a partir da digestão do padrão NIST 1646a, paralelamente com a digestão de duplicatas de brancos de análise. Os teores de matéria orgânica foram determinados por gravimetria segundo (LORING & RANTALA, 1992).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações dos metais nos sedimentos do canal de maré obtidas por extração com HCl 0,1N variaram de 1,7 a 14,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$, com média de 4,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para Cu, 0,14 a 0,7 mg.g^{-1} , com média de 0,43 mg.g^{-1} para Al. As concentrações de Pb se apresentaram abaixo do limite de detecção do equipamento (LD= 0,227 $\mu\text{g.g}^{-1}$). As concentrações obtidas com extração em água régia 50% variaram de 1,6 a 12,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$, com média de 5,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para Cu, 2,68 a 23,74 mg.g^{-1} , com média de 11,96 mg.g^{-1} para Al; 5,11 a 16,09 $\mu\text{g.g}^{-1}$ com média de 9,47 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para Pb. Os resultados obtidos demonstraram que o Cu apresentou as maiores porcentagens de biodisponibilidade em relação às frações totais determinadas nas amostras de sedimentos do canal de maré, variando de 51,5% a 52,39%. Enquanto que o Pb não apresentou concentrações biodisponíveis detectáveis. As concentrações obtidas pela digestão em água régia 50% estão na mesma ordem de grandeza para os sedimentos do Rio Jaguaribe obtidos por (LACERDA *et al.*, 2004). O teor médio de matéria orgânica encontrado nas amostras de sedimento foi de 6,70 (MO%). A distribuição das concentrações de metais ao longo do canal demonstrou um padrão similar pelos dois métodos de extração (Fig. 2). As maiores concentrações foram obtidas nas estações de amostragem 3 e 4, que sugerem a presença de uma grande área de retenção de materiais nesta porção do canal, reforçada pela distribuição semelhante dos teores de matéria orgânica, de Pb e do Al, traçador de materiais originados em solos. Próximo ao lançamento dos

efluentes da carcinicultura também ocorrem concentrações mais elevadas que nas demais estações com exceção das estações 3 e 4.

As concentrações de Cu extraídas com HCl 0,1N ($r=0,92$; $P>0,01$) e com água régia ($r=0,97$; $P<0,01$), apresentaram correlações significativas com o teor de matéria orgânica. Estudos realizados sobre a origem da matéria orgânica nos sedimentos do canal, utilizando razões C:N e isótopos estáveis de N, sugerem fortemente que esta é originada nos efluentes de carcinicultura (ZOCATELLI *et al.*, 2007), os quais também são fontes de Cu para as regiões receptoras (LACERDA *et al.*, 2006). Por outro lado, o Pb apresenta correlação significativa com as concentrações de Al, sugerindo sua associação com materiais geogênicos. Sua distribuição espacial, entretanto, sugere que este pode também estar associado aos efluentes da carcinicultura, provavelmente resultante da erosão de taludes provocada por pás de aeração nos tanques.

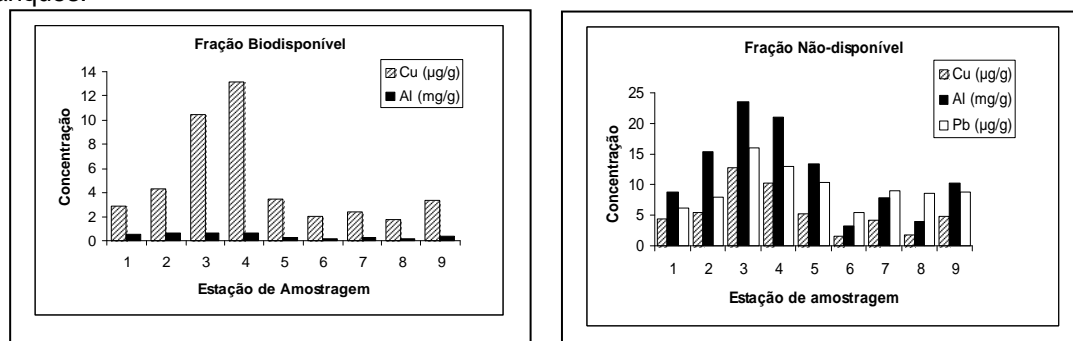


Figura 2. Concentrações dos metais biodisponíveis e não- disponíveis (Cu, Pb e Al) no sedimento superficial, obtidas através de extração com HCl 0,1N e água régia 50%, respectivamente.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir da metodologia de extração seqüencial dos sedimentos do canal de maré mostraram que a fração biodisponível do Cu presente nos sedimentos foi representativa na maioria dos pontos de coleta do canal, sugerindo uma fonte antrópica para este metal. A correlação entre o Cu extraído por HCl 0,1N e a matéria orgânica também foi significativa, demonstrando seu relacionamento aos efluentes da carcinicultura.

REFERÊNCIAS

- FIZMAN, M.; PFEIFFER, W. C. & LACERDA, L. D. 1984. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. **Science and Technology Letters**, v. 5, p. 567-575.
- LACERDA, L.D.; MARINS, R.V.; VAISMAN A.G.; MAIA, S.R.R.; AGUIAR, J.E.; DIAS, F.J.S.; 2004. Contaminação por metais nas bacias inferiores dos Rios Curimataú e Açú (RN e Rio Jaguaribe (CE). **Sociedade Internacional para ecossistemas de Manguezal do Brasil (ISME/BR); Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR); Associação Brasileira dos criadores de Camarão (ABCC)**, Fortaleza, 63p.
- LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. 2006. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 1, p. 123-135.
- LACERDA, L.D. ; SANTOS, J.A., MADRID, R.M.. 2006. Copper emission factors from intensive shrimp aquaculture. **Marine Pollution Bulletin**, 52, p. 1784–1832.
- LOPES, D.V. ; 2006. Acúmulo de metais traço cobre (Cu) e zinco (Zn) em viveiros de cultivo de camarão (*Litopenaeus vannamei*). **Tese de mestrado**. Universidade Federal do Ceará, 77p.
- LORING, D.H.; RANTALA, R.T.T., Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. **Earth-Science Reviews**, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam: 32, p. 235-283, 1992.
- MARINS, R. V. 1998. Avaliação da contaminação por mercúrio emitido por fontes difusas em sistema costeiro subtropical – O caso da Baía de Sepetiba, SE, RJ. **Tese de Doutorado**. Pós-Graduação em Geociências. Universidade Federal Fluminense, 77p.

MURRAY, K. S.; CAUVET, D.; LYBEER, M. THOMAS J.C.; *Environmental Science & Techno*.1999, 33, 778.

OLIVEIRA, J.D.; FAVA, F.H.; VALENTE, J.P.S.; FLORENTINO, A.O.; PADILHA, P.M.; Estudo da biodisponibilidade de Pb, Cu, Cr, Zn, Mn e Ni em amostras de sedimento do Ribeirão Lavapés, Botucatu-SP. **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química(SBQ)**. 2006

ZOCATELLI, R.O.; BERNARDES, F.; PEREIRA, U.J.; MARINS, R.;LACERDA,L.D.; Dias, F.J.S. 2007. Distribuição e caracterização da matéria orgânica no gradiente estuarino do Rio Jaguaribe, Ce, Brasil. **XII Congresso Latino-Americano de Ciências do Mar – XII COLACMAR**.