

Geoquímica de Metais em Sedimentos da Zona Estuarina do Complexo Industrial Porto de Suape, PE - Brasil *

Metal Geochemistry in Sediments of the Industrial Complex Port of Suape, PE - Brazil

J.S.J. Marques ^{@,1}, T.P. Rangel ¹, F.P. Brito ¹; M.G. Almeida ¹, M.S.M.B. Salomão ¹, A.A.R. Gobo ¹,
L.P. Souza-Santos ², C.M.V. Araújo-Castro ², M.F. Costa ², C.E. Rezende ¹

ABSTRACT

In order to evaluate the spatial pattern for several metals (Fe, Cu, V, Zn, Pb, Cd and Cr) in bottom sediments from Industrial and Harbor Complex of Suape, Brazil, were selected nine sites within the estuarine area. Our work hypothesis is that the harbor's sediments will show the higher concentrations due anthropogenic activities when compared with other natural areas. The spatial variation was smaller than 45%, with no significant differences between stations. The highest heavy metals (Cr, Cu, Mn, Zn and Fe) concentrations were found at Ipojuca River sediments, being this the main river loading particulate metals to the Suape Harbor. The significant correlations observed between metals and, organic matter and Fe and Mn highlight the scavenging role of organic and inorganic (e.g. oxide and hydroxide) as the major geochemical supports for the metal dynamic in this studied area.

Keywords: metals, spatial variability, Suape Harbor

RESUMO

Para avaliar o padrão espacial de metais (Fe, Cu, V, Zn, Pb, Cd e Cr) em sedimentos do fundo do Complexo Industrial porto de Suape, no Brasil, foram selecionados nove estações dentro da área estuarina. Nossa hipótese de trabalho é que os sedimentos do porto apresentarão concentrações mais elevadas de metais, devido atividades antrópicas, quando comparado com outras áreas naturais. A variação espacial foi menor do que 45%, sem diferenças significativas entre as estações. Os maiores valores dos metais (Cr, Cu, Mn, Zn e Fe) foram observados nos sedimentos do rio Ipojuca, sendo este o principal responsável pelo carregamento de partículas ricas em metais para o porto de Suape. As correlações significativas observadas entre os metais, matéria orgânica, Fe e Mn destacam o importante papel de arrasto de metais da colúda d'água para o sedimento pelos suportes geoquímicos orgânicos e inorgânicos (óxido e hidróxido), influenciando com isso a dinâmica de metais nesta área estudada.

Palavras Chave: metais, variabilidade espacial, Porto de Suape.

@ - Autor correspondente: Jomar Marques da Silva Junior jomar.uenf@gmail.com

1 - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Biociências e Biotecnologia, Laboratório de Ciências Ambientais, Av. Alberto Lamego 2000, Parque Califórnia, Campos dos Goytacazes, Estado do Rio de Janeiro, 28.013-620, Brasil

2 - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Oceanografia, Av. Arquitetura s/n, Recife, Estado de Pernambuco, 50.670-901, Brasil.

1. INTRODUÇÃO

A liberação de elementos ou compostos químicos no ambiente como resultado da atividade humana, dependendo da sua forma química, concentrações e condições ambientais podem desempenhar efeitos negativos para os organismos causando problemas de ordem sanitária e desequilíbrio ecológico. Dentre os contaminantes que despertam preocupação estão os metais, já que os mesmos podem ser bioacumulados devido ao seu longo tempo de residência nos diversos ambientes aquáticos (Pellegrini *et al.*, 1999; Wang & Slack, 2000). A poluição por metais difere da poluição orgânica, pois os metais não estão sujeitos a nenhum processo de biodegradação (Clark, 2001). Os metais ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas tais como dissolvidos na forma iônica ou ligados aos complexos orgânicos e inorgânicos; associados as partículas com diferentes tamanhos ou pesos moleculares (ex.: colóides inorgânicos ou orgânicos); retidos no sedimento ou incorporados a biota (Salomons & Forstner, 1984).

Muitos estudos em ecossistemas aquáticos têm utilizado os sedimentos de fundo como um compartimento de acumulação de poluentes a partir da coluna d'água (*e.g.*, Jesus *et al.*, 2004) e, portanto, propício para os monitoramentos ambientais, possibilitando ainda o conhecimento das principais fontes de poluição dentro do sistema aquático. Neste sentido, as regiões portuárias, onde existe uma complexa mistura de componentes provenientes das operações navais, industriais, operações de dragagem, e dos aportes fluviais, representam um desafio para estudos acadêmicos aplicados a identificação das possíveis fontes de poluição. Neste sentido, o conhecimento dos níveis de base da região passa a ser um componente fundamental para a gestão destes ambientes costeiros sobre forte pressão da ocupação humana e atividades industriais.

Associadas as características acima, estas regiões, de uma maneira geral, caracterizam-se frequentemente por uma elevada taxa de sedimentação e, portanto, podem reter importante quantidade de metais nos sedimentos de fundo. Em estuários industrializados, assim como em áreas portuárias, o sedimento normalmente traz como herança um passivo ambiental de metais e outros contaminantes (Schintu & Degetto, 1999). O processo de retenção nesse meio é favorecido pelo ambiente de transição química, caracterizado pelas constantes mudanças de oxigênio dissolvido, pH, força iônica, formação de material particulado inorgânico rico em óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e orgânico de diferentes origens (ex.: autóctone ou alóctone), bem como pela floculação da matéria orgânica dissolvida com aglutinação de partículas que promovem mudanças acentuadas na interface entre o continente e o oceano (Salomons & Forstner, 1984; Salomons *et al.*, 1988; Covelli *et al.*, 2007).

O porto de Suape é constituído por instalações portuárias terrestres que estão distribuídas nos municípios de Ipojuca e do Cabo de Santo Agostinho, que se estende desde a foz do rio Ipojuca um ramal ferroviário até a baía de Suape e o rio Massagana. A infraestrutura de proteção da entrada do porto interno corresponde a um molhe de pedras aberto no cordão de arrecifes. O cordão serve como limite entre as duas áreas portuárias, a externa e a interna, com movimentação de carga na faixa de bilhões de toneladas por ano (Chagas, 2003).

Este trabalho tem como objetivo caracterizar a distribuição espacial da concentração total de metais pesados (Al, Fe, Cu, V, Zn, Pb, Cd e Cr) na fração <63µm de sedimentos superficiais do Complexo Industrial Porto de Suape, visando identificar as possíveis zonas de acumulação destes contaminantes assim como oferecer os níveis de referência para os sedimentos superficiais da região, uma vez que, este complexo portuário possui um programa de expansão para suas atividades.

2. METODOLOGIA

2.1 Área de Estudo

O Complexo Industrial Portuário de Suape está localizado no sistema estuarino-lagunar de Suape, entre as latitudes 8°15'00" S e 8°30'00" S e longitudes 34°55'00" W e 35°05'00" W, estendendo-se longitudinalmente a linha da costa, a cerca de 40 km da cidade de Recife, sul do estado de Pernambuco (Figura 1). Possui aproximadamente 135 km² de extensão e ocupa parte dos municípios de Cabo de Santo Agostinho e Ipojuca. Apresenta clima tropical quente e úmido, com chuvas de outono-inverno distribuídas de março a agosto e o período seco compreendido entre setembro e fevereiro (Chagas, 2003).

2.2 Amostragem

Entre abril de 2005 e janeiro de 2006 foram realizadas 4 campanhas de coletas de sedimentos superficiais e amostradas nove estações situadas dentro da zona estuarina. Estes sedimentos foram coletados por meio de uma draga busca fundo e procurou-se retirar as camadas superficiais contidas entre 0 e 2 cm. Posteriormente, as amostras foram peneiradas, separando-se a fração <63µm, e secas em estufa a 80°C por 72 horas. Na Figura 1 pode-se visualizar as nove estações de coleta e na Tabela 1 estão indicados os meses de amostragem em cada ponto e as respectivas localizações geográficas.

2.3 Carbonato Total

A análise de carbonato total foi realizada em 1g da amostra seca, colocada em tubos de polietileno com tampa em rosca de 50mL. Após esta etapa foi adicionado 20mL de HCl 1M, sendo a amostra homogeneizada e permanecendo em descanso por 12 horas, seguindo a metodologia adaptada de Morozova & Smith (2003). Posteriormente, a amostra foi centrifugada para separação e retirada do sobrenadante e uma nova adição do mesmo volume de HCl 1M foi realizada repetindo-se o mesmo procedimento. Após esta etapa houve adição de 20mL de H₂O ultrapura. A amostra foi novamente homogeneizada e centrifugada, retirando-se o sobrenadante e levando-se à estufa a uma temperatura de 80°C por -72h. Por fim, pesou-se o tubo e a parte sedimentada, onde a partir da diferença entre o peso inicial e final obteve-se a massa de carbonato. Esse procedimento foi realizado nas amostras referentes ao mês de janeiro de 2006, pois apenas essas possuíam massa suficiente para a realização do procedimento analítico descrito acima. A precisão analítica para este parâmetro esteve acima de 95% entre as triplicatas analíticas.

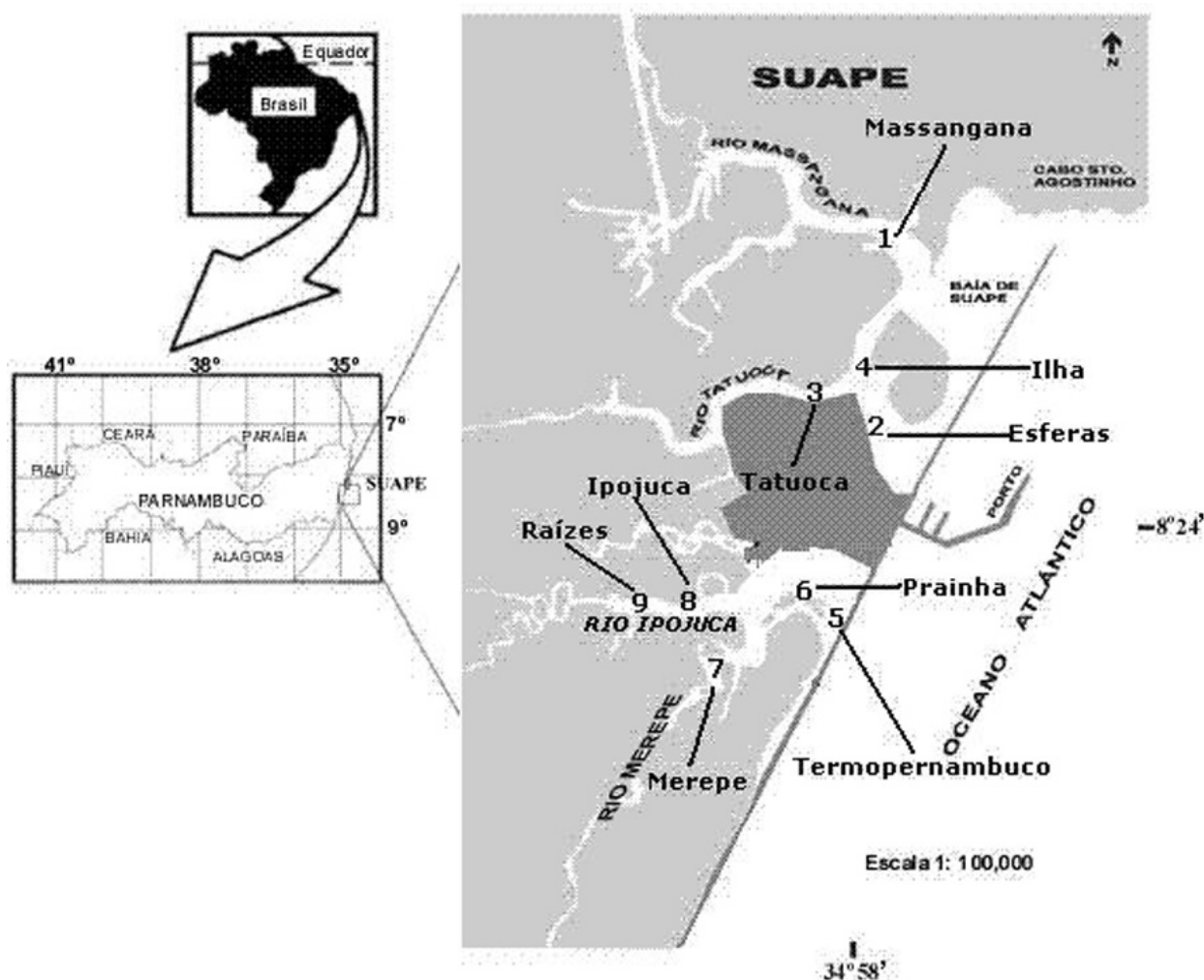


Figura 1. Pontos de coleta no Complexo Industrial Portuário de Suape, PE (Fonte: Universidade Federal de Pernambuco – UFPE).

Figure 1. Sediments sampling locations in the Industrial and Harbor Complex of Suape, PE (Source: Federal University of Pernambuco - UFPE).

Tabela 1. Localização das estações de coleta no Complexo Industrial Porto de Suape e os meses amostrados.

Table 1. Sediments sampling locations in the Industrial and Harbor Complex of Suape and the sampling dates.

Estações de Amostragem	Meses amostrados	Latitude	Longitude
01 - rio Massagana	Abril, agosto, setembro e janeiro	8°21'38"S	34°57'48"W
02 - Esferas	Abril, agosto, setembro e janeiro	8°23'15"S	34°58'18"W
03 - rio Tatuoca	Abril, agosto, setembro e janeiro	8°22'57"S	34°58'50"W
04 - Ilha	Abril, agosto, setembro e janeiro	8°22'48"S	34°58'01"W
05 - Termopernambuco	Agosto, outubro e janeiro	8°24'20"S	34°58'20"W
06 - Prainha	Abril, outubro e janeiro	8°24'32"S	34°58'36"W
07 - rio Merepe	Abril, agosto, setembro e janeiro	8°25'06"S	34°59'05"W
08 - rio Ipojuca	Abril, outubro e janeiro	8°24'38"S	34°59'04"W
09 - Raízes	Agosto e janeiro	8°24'37"S	34°59'05"W

2.4 Matéria Orgânica

A matéria orgânica (Morg) foi determinada por gravimetria a partir de 1g de amostra. As amostras foram levadas a mufla a 350°C por 4 horas. A partir da subtração dos pesos iniciais pelos finais calculou-se o teor de matéria orgânica, sendo os resultados expressos em percentual, seguindo metodologia adaptada de Jolivet *et al.*, (1998). A precisão analítica para este parâmetro esteve acima de 95% entre as triplicatas.

2.5 Procedimento para Análises dos Metais

Cerca de 0,3 g de amostra seca foi pesada e transferida para bombas de teflon em mistura de ácido (7mL de HNO₃, 6 mL de HF e 3mL de HCl). As bombas de teflon foram levadas ao bloco digestor a 130°C por 12 horas e após esta etapa foi adicionado 7mL de água régia (HCl:HNO₃, 3:1) sendo novamente fechadas e mantidas no bloco digestor por mais 12 horas a mesma temperatura (130°C). As amostras tiveram seu volume reduzido quase a secura total e retomadas com 10mL de HNO₃ 0,5N. O extrato final foi filtrado em papel Whatman 42 e aferido a 25mL com HNO₃ 0,5N (Pozebon *et al.*, 2004). A determinação dos metais foi realizada no ICP – AES (Varian Liberty Series II).

Com o objetivo de monitorar a precisão do método analítico, as amostras foram analisadas em triplicata, considerando-se os valores médios aceitáveis, sendo o coeficiente de variação entre as réplicas inferior a 10%. A cada 12 triplicatas houve o acompanhamento de três controles analíticos, com a finalidade de detectar impurezas dos reagentes ou sinais de contaminação externa. Para exatidão da abertura das amostras foram analisadas alíquotas do padrão certificado Estuarine Sediment (NIST 1646), com os resultados indicando uma recuperação satisfatória (Al= 103%; Cu= 100%; Zn= 94%; Mn= 92%; Pb= 92%; Fe= 91%; Cr= 91%; Cd= 91%; e V= 90%).

As análises estatísticas foram realizadas através do programa *Statistica for Windows 5.0*. Como as amostras não são independentes entre si foi utilizada a análise de variância não paramétrica (teste de Kruskal-Wallis) com o intuito de verificar a variabilidade espacial dos metais no sedimento das estações, e correlação não paramétrica de Spearman (r_s), para verificar as possíveis relações entre os metais estudados e a matéria orgânica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do teor de carbonato total nos sedimentos amostrados no mês de Janeiro de 2006 estão apresentados na Figura 2. Os teores mais baixos foram encontrados nas estações localizadas nos rios Merepe (14%), Ipojuca (17%) e Tatuoca (19%), estações 7, 3 e 9, respectivamente. Nas estações 2 e 4, localizadas no porto interno, os teores variaram entre 20 – 40%. Nas estações 5 e 6, localizadas no estuário externo dos rios Merepe e Ipojuca, os teores variaram entre 28 – 49%. A estação 8 localizada no rio Ipojuca mais próxima do estuário, apresentou 20%, enquanto a estação 1, localizada na desembocadura do rio Massagana, mostrou o maior teor de carbonato total (50%).

As médias entre os meses na determinação do teor de matéria orgânica (Morg) estão apresentadas na Figura 3. A concentração média da Morg para a região estudada foi de

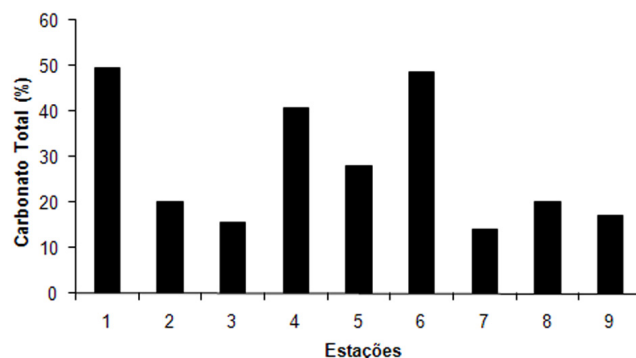


Figura 2. Teor de Carbonato nos sedimentos do Complexo industrial Portuário de Suape.

Figure 2. Carbonate concentrations in the sediments of the Industrial and Harbor Complex of Suape showed in January of 2006.

~8±2%. As menores concentrações foram registrados nas estações 5 e 6, localizadas no estuário formado pelos rios Ipojuca e Merepe, enquanto as maiores concentrações da Morg ocorreram na estação 8 (15%), localizada próxima ao manguezal do rio Ipojuca. Na estação 9, também localizada próxima ao manguezal do rio Ipojuca foi encontrado 10% de Morg como resultado da influência do manguezal. Outra estação que chama atenção pelas suas concentrações de Morg (11%) é a estação 2. Esta estação está localizada no porto interno próximo a área industrial do Porto de Suape e esta concentração representa um reflexo das atividades locais relacionadas a área portuária como descargas de esgoto não tratado (Chagas 2003). As demais estações (1, 3, 4, 5, 6 e 7) apresentaram concentrações de Morg inferiores a 10%. A faixa de concentração de Morg do presente estudo (2 – 14%) foi inferior em relação a faixa observada por Chen *et al.* (2007) no porto de Kaohsiung, Taiwan (1 – 20%) e também inferior a faixa observado por Caplat *et al.* (2005) no porto de Bessin, França (5-10%).

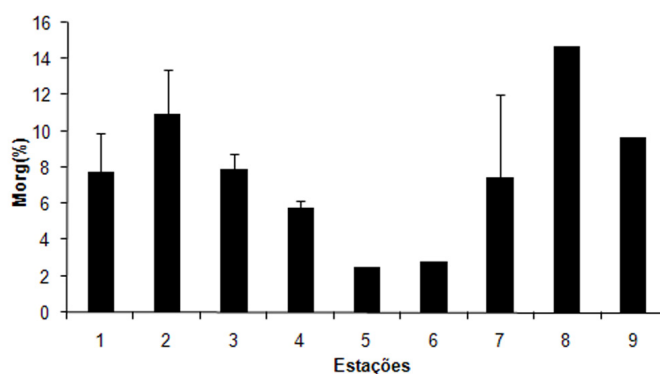


Figura 3. Teor de matéria orgânica nos sedimentos do Complexo Industrial Portuário de Suape.

Figure 3. Organic matter concentrations in the sediments of the Industrial and Harbor Complex of Suape.

Os resultados apresentados das concentrações de metais são referentes às médias obtidas nos diferentes meses de amostragem (Tabela 2). Quando libertados do sedimento para água, Chumbo e Cádmio são metais com alto potencial de toxidez sobre os organismos de habitats poluídos (Schintu & Degetto, 1999). No entanto, as concentrações destes dois elementos nas amostras estudadas ficaram abaixo do limite de detecção do método (0,2 µg/g de peso seco) para ambos os metais. Já as concentrações médias para região seguem a seguinte tendência decrescente: Fe > Al > V > Mn > Zn > Cr > Cu > Pb - Cd (Tabela 2). Através da análise de variância (Kruskal-Wallis) pode-se observar que os metais analisados não apresentam diferenças espaciais significativas ($p > 0,05$), apresentando uma baixa variabilidade espacial ($CV < 45\%$) (Tabela 2).

Nas estações 8 e 9 observa-se as maiores concentrações de Cr, Cu, Mn, Zn, Fe e Al. Estas estações estão localizadas nas proximidades do manguezal do rio Ipojuca, que desemboca ao sul do Porto de Suape. Os sedimentos de manguezais possuem elevada capacidade de acumular metais por possuírem alto teor de matéria orgânica (15% na estação 8 e 10% na estação 9), sedimentos finos e ambiente anóxico ou sub-anóxico devido a sulfato redução (Silva *et al.*, 1990). Em seu percurso, o rio Ipojuca banha várias cidades dentre as quais se destacam Belo Jardim, São Caetano, Caruaru, Bezerros e Gravatá (no Agreste), Escada e Ipojuca (na Zona da Mata), recebendo elevada carga de poluentes de atividades

agroindustriais que ocupam grande parte da sua bacia de drenagem, incrementando o aporte dos metais citados (CPRH, 2003). Segundo Carmo *et al.*, (2003), a ausência de mata ciliar é um fator importante na contaminação por metais em rios, uma vez que atua como barreira no escoamento superficial da água que arrasta elementos oriundos de áreas agrícolas e urbanas.

A estação 2, localizada no porto interno, apresentou a maior concentração de V (75µg/g). Este metal tem sido descrito em vários estudos por estar relacionado com a poluição ambiental oriunda da atividade petrolífera e, sendo encontrado em diferentes estados de oxidação (Hernández-García & Fernández-Ruiz, 2002). No entanto, a maior concentração de V observada no presente estudo se encontra dentro de teores normais para solos e sedimentos.

A estação 7, localizada no rio Merepe, foi a que apresentou maior concentração de Al (2,2%) e concentrações intermediárias dos outros metais. Esse rio não possui histórico de poluição oriunda da sua bacia de drenagem e, portanto, os elementos são oriundos de fontes alóctones naturais da região. Molisani *et al.* (1999) em estudos no rio Paraíba do Sul, norte do estado do Rio de Janeiro descrevem processo similar para algumas regiões da bacia de drenagem deste importante recurso hídrico regional. A maior parte do curso do rio Merepe apresenta-se paralela a linha da costa, até formar um extenso manguezal na desembocadura, onde se encontra com o rio Ipojuca, desaguando juntos ao Sul do

Tabela 2. Concentração total de metais (média±desvio padrão) em sedimentos do Complexo Industrial Portuário de Suape, sendo Al e Fe expressos em % e os demais metais em µg/g.

Table 2. Total concentration of metals (mean ± standard deviation) in sediments of the Industrial and Harbor Complex of Suape, being Al and Fe are expressed in% and other metals in µg/g.

Estações	Nº	Cr	Cu	Mn	V	Zn	Fe	Al
1	4	22±8,4	8±3,9	22±9,0	50±19,1	27±22,6	0,9±0,3	0,6±0,8
2	4	32±6,6	11±3,1	29±8,6	75±11,9	32±10,1	1,2±0,3	1,1±0,8
3	4	18±10,9	7±7,2	31±10,4	45±23,3	30±22,6	1,0±0,7	0,9±0,7
4	4	27±11,7	11±5,2	45±26,8	69±24,8	47±15,5	1,3±0,8	1,5±1,0
5	3	17±18,2	10±8,0	54±31,0	40±38,1	39±42,6	0,9±0,7	0,8±0,7
6	3	18±11,3	7±4,5	58±15,0	46±39,6	35±21,1	0,9±0,4	1,0±1,1
7	4	24±18,0	13±8,9	48±24,0	51±40,4	44±34,6	1,8±1,6	2,2±1,8
8	3	36±17,9	17±5,9	74±40,4	67±22,4	48±15,8	1,9±0,8	2,1±1,0
9	2	33±13,5	16±9,7	87±71,9	70±38,1	69±22,6	2,0±1,4	1,7±1,8
Média		25	11	50	57	41	1,3	1,2
DP		7,1	3,7	21	13	13	0,5	0,5
CV		27	33	42	23	31	35	45
Máximo		36	17	87	75	69	2	2,2
Mínimo		17	7	22	40	27	0,9	0,6

DP= Desvio Padrão. CV= Coeficiente de Variação.

Porto de Suape (CPRH, 2003). Comparando-se os dados do presente estudo com os resultados obtidos por Jesus *et al.*, (2004) para o estuário dos rios Santa Maria e Bubu, que deságuam na baía de Vitória, estado do Espírito Santo, a concentração de Al apresentou-se inferior (8,6%), porém esta região é mais enriquecida em carbonatos o que promove uma diluição na concentração dos elementos analisados.

A estação 3 localizada na desembocadura do rio Tatuoca próxima a região industrial portuária, apresentou baixas concentrações de Cr: 18 µg/g; Cu: 7 µg/g e Zn: 30 µg/g, e valores intermediários para os demais metais analisados (Mn: 31 µg/g ; Fe: 1,0% e Al: 0,9%). Comparado com dados obtidos por DePaula & Mozeto, (2001) (Cr: 7-19 µg/g; Cu: 10-26 µg/g ; Mn: 96-196 µg/g; Zn: 100-142 µg/g; Fe: 4,3-6,9% e Al: 2,8-4,9%) em estudo realizado no rio Capivari (Ilha Grande, RJ), área utilizada como referência para estudos regionais, com exceção do Cr que apresentou valor próximo ao máximo obtido no mesmo estudo, os demais metais apresentaram concentrações abaixo do mínimo encontrado no rio Capivari. Com isso podemos dizer que o rio Tatuoca pode ser considerado, ainda, como um ambiente não contaminado para metais e visto como referência para estudos regionais.

A estação 4, localizada no porto interno próximo a baía de Suape, apresentou concentrações intermediárias dos metais estudados, indicando pouca influência industrial nas suas concentrações. Comparando-se os resultados obtidos neste estudo com o realizado por Jesus *et al.*, (2004), para a baía de Vitória, observa-se que este último apresenta valores superiores para Cr: 62 µg/g; Cu: 119 µg/g; Mn: 477 µg/g; Zn: 335 µg/g; Fe: 5,2% e Al: 9,4%. Houve grande diferença entre as concentrações dos metais, em especial Al e Fe, que se esperava serem mais elevadas na baía de Vitória devido à exportação de minério pelo Porto de Tubarão.

As estações 5 e 6, localizadas no estuário formado pelos rios Ipojuca e Merepe foram os limites mínimos para as concentrações de Fe, na estação 5 de Cr e V, e na estação 6

para o Cu. A diminuição entre as concentrações dos metais nas estações do rio Ipojuca e nas estações localizadas na região mais externa do seu estuário pode ser explicada pelo efeito da diluição por sedimentos marinhos enriquecidos em carbonato, principalmente quando comparados com sedimentos fluviais (DePaula & Mozeto, 2001). A estação 1, localizada na desembocadura do rio Massagana, baía de Suape, apresentou as menores concentrações de Mn, Zn e Al em relação aos outros pontos, e foi a estação que apresentou o maior teor de carbonato (50%).

No presente estudo, observou-se correlações positivas significativas entre a maioria dos metais ($n=9$, $p<0,01$) exceto entre os elementos Cr e Mn ($r_s=0,285$) e Mn e V ($r_s=0,050$). Foram observadas também correlações positivas significativas entre a matéria orgânica com o Cr, Cu, V e o Fe ($n=9$, $p<0,05$), (Tabela 3). Estas correlações são atribuídas às mesmas fontes, tais como aportes continentais da região conforme sugerido por Baptista Neto *et al.* (2000) para uma área dentro da Baía de Guanabara. A falta de correlação entre o Mn e a Morg é atribuída a mudanças do potencial redox do meio, que pode estar causando uma possível remobilização pós-deposicional devido a característica redox sensível do Mn (Salomons & Förstner, 1984).

A forte correlação do Fe com Cr, Cu, Mn, V e Zn também é atribuída a co-precipitação destes metais com óxidos-hidróxidos de Fe, apresentando este elemento como importante suporte geoquímico dos metais supracitados, mesmo o teste sendo realizado com as concentrações dos metais normalizadas pelo Al, a maioria dos metais apresentaram correlação entre si. Esta associação tem sido descrita por outros autores para várias regiões marinhas que situam os óxidos-hidróxidos de Fe, Al e Mn como importantes suportes geoquímicos para estas regiões de interface entre o continente e o oceano, onde várias transformações ocorrem, como exemplo a formação de minerais autigênicos (ex. pirita), assim como alterações diárias nas condições físico-químicas do ambiente (ex. força iônica e potencial redox),

Tabela 3. Matriz de correlação (Spearman) entre os metais estudados e a matéria orgânica no Complexo Industrial Portuário de Suape.

Table 3. Matrix of correlation (Spearman) between studied metals and the organic matter in the Industrial and Harbor Complex of Suape.

	Cr	Cu	Mn	V	Zn	Fe	Al	MO
Cr	1,000							
Cu	0,750*	1,000						
Mn	0,371	0,515*	1,000					
V	0,890*	0,721*	0,359	1,000				
Zn	0,777*	0,764*	0,594*	0,747*	1,000			
Fe	0,816*	0,796*	0,544*	0,832*	0,778*	1,000		
Al	0,317	0,563*	0,554*	0,446*	0,467*	0,587*	1,000	
MO	0,677#	0,365	0,184	0,609#	0,336	0,503#	0,440	1,000

* $P<0,01$ # $P<0,05$

(Carvalho & Lacerda, 1992; Jesus *et al.*, 2004). Da mesma forma, as correlações entre a matéria orgânica e Cr, Cu, V e Fe representam a importância dos compostos orgânicos como suportes geoquímicos para estes elementos (Salomons & Forstner, 1984; Baptista Neto *et al.*, 2000).

A Tabela 4 lista alguns portos brasileiros e de outros países. Na maioria das regiões estudadas usou-se a fração silte mais argila (<63µm) por questões de normalização granulométrica, e porque é a fração geoquimicamente importante na acumulação de metais e outros poluentes, devido a maior área superficial. O Porto de Suape apresentou as menores concentrações de metais em relação a todos os portos comparados (tabela 4), este fato pode ser atribuído ao menor tempo de funcionamento, tendo suas atividades portuárias iniciadas em 1986 e as suas atividades industriais por volta de 1991, e provavelmente devido ao tipo de material transportado por este porto como, por exemplo, cereais e combustíveis. Este porto é influenciado por industriais alimentícias, petroquímicas, beneficiamento de alumínio, embalagens plásticas, cimento, estaleiro, entre outros.

No Porto de Portovesme (Itália), ocorrem altos valores de Cu, Mn, V, Zn e Al (fração <74µm), tal fato pode ser atribuído a uma alta atividade de mineração, escoamento superficial de áreas de mineração, fundição de ligas de Zn e utilização do carvão para geração de energia. Tendo ainda como contribuinte a deposição de poeira atmosférica gerada no processo de embarcação e desembarcação de minérios. Neste porto as atividades industriais iniciaram-se a partir de 1960 (Schintu *et al.*, 1999).

No Porto de Kembla um porto localizado na costa leste da Austrália ocorrem altos valores de Cr, Cu e Zn (fração <63µm). Tais valores estão relacionados à proximidade com a maior indústria de aço da Austrália, sendo influenciado pela contribuição de indústrias de fundição de Cu e produção de fertilizantes. Nos anos 70 já havia indícios de poluição ambiental pelas indústrias localizadas ao redor deste porto. Este porto é considerado o nono maior porto do país com a média de 25 milhões de toneladas de cargas movidas anualmente, com fluxo de aproximadamente de 1300 embarcações (Zhijia *et al.*, 2001).

O Porto de Kaohsiung (Taiwan) apresentou altos valores de Cr, Cu e Zn (fração <63µm). Este é influenciado pela descarga de quatro grandes rios (Rio Lover, Rio Canon, Rio Jen-Gen e Rio Salt) que cortam a maior metrópole industrial de Taiwan, Kaohsiung. Atualmente mais de 70% das descargas domésticas sem tratamento são liberadas nos rios. Contribuindo com a alta carga de poluição estão incluídas indústrias químicas de tintas, fundição de metal, automotivas, entre outras, localizadas ao redor da cidade (Chen *et al.*, 2007).

Comparado ao Porto do Rio de Janeiro, o Porto de Suape apresentou menores concentrações de metais pesados (fração <2mm). Isso pode ser atribuído ao maior tempo de operação do Porto do Rio de Janeiro. Adicionado a este fato, a bacia de drenagem da baía de Guanabara se estende por 4.080km² e nela deságuam 45 rios sendo os mais importantes os rios Macacu, Guapimirim, Iguaçu, São João de Meriti e Irajá, sendo juntos responsáveis por mais de 85% do escoamento

Tabela 4. Comparação das concentrações dos elementos estudados na fração total com outros trabalhos relacionados na literatura. Al e Fe em % e os demais em µg/g.

Table 4. Comparison of the concentrations of the elements studied in the total fraction with other works related in literature. Al and Fe in % and the others metals in µg/g.

Áreas	Cr	Cu	Mn	V	Zn	Fe	Al	Autores
Porto de Portovesme (Itália)	x	x	3770	700	219	6,9	20	Schintu, <i>et al.</i> , (1999)
Porto Kembla (Austrália/1993)	203	1468	x	x	1290	x	X	Zhijia <i>et al.</i> , (2001)
Porto de Kaohsiung, Taiwan	142	118	x	x	636	x	3,7	Chiu-Wen-Chen <i>et al.</i> , (2007)
Porto do Rio de Janeiro (BR)	51	129	173	x	442	2,9	4,5	Souza, (2006)
Vitória (Brasil)	89	61	246	x	180	4,8	8,4	Jesus <i>et al.</i> , (2004)
Porto de Suape	13	3	37	x	15	x	X	Chagas, (2003)
Porto de Suape	25	11	49	57	41	1,3	1,2	Este estudo (2008)

total (Kjerfve *et al.*, 1997). Além disso, a baía de Guanabara possui fontes que elevam sua concentração de metais por concentrar a segunda maior área industrial do país, com aproximadamente 14.000 estabelecimentos indústrias, diversos estaleiros, duas refinarias de petróleo, mais de mil postos de combustíveis, entre outros (Souza, 2006).

As concentrações dos metais do Porto de Suape se apresentaram inferiores em comparação com as do Porto de Vitória (fração <63µm). O aporte de metais para o sistema estuarino de Vitória é devido a diversas atividades industriais e ocupação habitacional da região da Grande Vitória. (Jesus *et al.*, 2004). Segundo o mesmo autor, a inexistência de um cadastro industrial atualizado inviabiliza a determinação qualitativa e quantitativa das cargas, e a caracterização dos efluentes. Aliás, este é um aspecto corriqueiro nas mais variadas questões ambientais, onde observamos a ocorrência de vários acidentes sem que exista uma clara exposição da composição dos efluentes e, portanto, comprometendo ações imediatas para mitigação e monitoramento das áreas de influência direta e indireta destes despejos sejam acidentais ou não.

Chagas (2003), investigando o mesmo porto e utilizando também a fração <63µm para determinação de metais totais, encontrou concentrações inferiores às registradas pelo presente estudo. Algumas hipóteses podem ser levantadas para explicar tal diferença: aumento das atividades industriais portuárias da ordem de 80% devido ao número de indústrias operantes nos últimos anos e, portanto, contribuindo com aumento da carga de poluentes; diferenças nas amostragens, já que as maiores concentrações médias das maiorias dos metais deste estudo ocorreram nas estações próximas ao manguezal do rio Ipojuca (Tabela 2, estações 8 e 9), região esta não estudada por Chagas (2003). Nos dois estudos foram utilizadas as concentrações totais de metais na fração <63µm, mas os resultados não foram similares e desta forma acreditamos que as mudanças nas características sedimentares, tais como precisão no posicionamento da estação assim como as atividades de dragagem que geralmente são realizadas em áreas portuárias, tenha afetado os resultados finais.

CONCLUSÕES

Não existe uma distribuição espacial marcada onde possamos identificar áreas preferenciais de deposição e as concentrações médias dos metais estudados do Porto de Suape, quando comparadas com portos do mundo sujeitos a impactos semelhantes, são inferiores no presente estudo, o que atribuímos ao menor tempo de funcionamento do Porto de Suape em relação aos outros portos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Ciências Ambientais do Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense pela disponibilidade da infra-estrutura e aos revisores que contribuíram para a versão final deste artigo. C.E. Rezende recebe apoio financeiro CNPq (Nº 304.615/2010-2) e FAPERJ (Nº E-26/102.697/2008). Este estudo recebeu apoio financeiro do Projeto complementar da sub-rede RELINE da rede RECUPETRO, edital CTPETRO CNPq-FINEP 03/2001.

BIBLIOGRAFIA

- Baptista Neto, J.A.; Smith, B.J.; Mcallister, J.J. (2000) - Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. *Environmental Pollution*, 109(1):1-9. DOI:10.1016/S0269-7491(99)00233-X.
- Caplat, C.; Texier, H.; Barillier, D.; Lelievre, C. (2005). Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 50(5):504-511. DOI:10.1016/j.marpolbul.2004.08.004.
- Carmo, M.S.; Boaventura, G.R.; Angélica, R.S. (2003) - Estudo geoquímico de sedimentos de corrente da bacia hidrográfica do Rio Descoberto (BHRD), Brasília/DF. *Geochimica Brasiliensis* (ISSN: 0102-9800), 17:106-120. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Carvalho, C.E.V.; Lacerda, L.D. (1992) - Heavy Metals in Guanabara Bay biota: Why such low concentrations? *Ciência e Cultura* (ISSN 0009-6725), 44:148-186, Campinas, SP, Brasil.
- Chagas, A.C.O. (2003) - *Níveis de metais pesados e hidrocarbonetos em sedimentos do Complexo Industrial Portuário de Suape – PE – Brasil*. Dissertação de Mestrado, 80 p., Universidade Federal de Pernambuco, Disponível em http://biblioteca.universia.net/html_bura/ficha/params/title/niveis-metais-pesados-hidrocarbonetos-em-sedimentos-do-complexo-industrial-portuario/id/28788801.html.
- Chen, Chiu-Wen; Kao, Chih Ming; Chen, Chih-Feng; Dong, Cheng-Di (2007) - Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere*, 66(8):1431-1440. DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.09.030.
- Clark, R.B. (2001) - *Marine Pollution*. 248p., Oxford University Press, New York, NY, USA. ISBN: 0198542631.
- Covelli, S.; Piani, R.; Acquavita, A.; Predonzani, S.; Faganeli, J. (2007) - Transport and dispersion of particulate Hg associated with a river plume in coastal Northern Adriatic environments. *Marine Pollution Bulletin*, 55(10-12):436-450. DOI:10.1016/j.marpolbul.2007.09.006.
- CPRH (2003) - *Diagnóstico Socioambiental do Litoral Sul de Pernambuco*. 87p, Companhia Pernambucana do Meio Ambiente (CPRH), Recife, PE, Brasil.
- DePaula, F.C.F; Mozeto, A.A. (2001) - Biochemical evaluation of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. *Applied Geochemistry*, 16(9-10):1139-1151. DOI:10.1016/S0883-2927(00)00084-6.
- Hernández-García, M.E., Fernández-Ruiz, L. (2002) - Presencia de arsénico de origen natural en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de Madrid. *Boletín Geológico y Minero* (ISSN: 0366-0176), 113(2):119-129. http://www.igme.es/internet/Boletin/2002/113_2_2002/ARTICULO_PRESENCIA_DE_ARSEN.pdf
- Jesus, H.C.; Costa, E.A.; Mendonça, A.S.F.; Zandonade, E. (2004) - Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino de Vitória-ES. *Química Nova* (ISSN

- 0100-4042), 27(2):378-386, São Paulo, SP, Brasil. <http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n3/20162.pdf>
- Jolivet, C.; Arrouays, D. & Bernoux, M. (1998) - Comparison between analytical methods for organic carbon and organic matter determination in sandy spodosols of France. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29(15-16):227-233. DOI:10.1080/00103629809370106.
- Kjerfve, B.; Ribeiro, C.A.; Dias, G.T.M.; Filippo, A.; Quaresma, V.S. (1997) - Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Continental Shelf Research*, 17(13):1609-1643. DOI:10.1016/S0278-4343(97)00028-9.
- Molisani, M.M.; Salomão, M.S.M.B.; Ovalle, A.R.C.; Rezende, C.E.; Lacerda, L.D.; Carvalho, C.E.V. (1999) - Heavy Metals in sediments of the low Paraíba do Sul River and Estuary, R.J., Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 63(5):682-690. DOI:10.1007/s001289901034.
- Morozova, G.S.; Smith, N.D. (2003) - Organic matter deposition in the Saskatchewan river floodplain (Cumberland Marshes, Canadá): Effects of progradational avulsions. *Sedimentary Geology*, 157(1-2):15-29. DOI:10.1016/S0037-0738(02)00192-6.
- Pellegrini, D.; Ausili, A.; Onorati, F.; Gabellini, M.; Bigongiari, N.; De Ranieri, S. (1999) - Characterisation of harbour and coastal sediments: specific destinations of dredged material. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 2(4):455-464. DOI:10.1016/S1463-4988(99)00044-5
- Pozebon, D.; Lima, E. C.; Maia, S. M. & Fachel, J. M. G. (2004) - Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. *Fuel*, 84(1):53-61. DOI:10.1016/j.fuel.2004.08.002.
- Salomons, W., Schwedhelm, E., Schoer, J., Knauth, H. (1988) - Natural tracers to determine the origin of sediments and suspended matter from the Elbe Estuary. *Water Science Technology*, 20(6-7):89-102. <http://www.iwaponline.com/wst/02006/wst020060089.htm>
- Salomons, W.; Förstner, U. (1984) - *Metals in the Hydrocycle*. 349p., Spring Verlag, Berlin, Alemanha. ISBN: 0387127550.
- Schintu, M.; Degetto, S. (1999) - Sedimentary records of heavy metal in the industrial harbor of Portovesme, Sardinia (Italy). *The Science of the Total Environment*, 241(1-3):129-141. DOI:10.1016/S0048-9697(99)00336-8.
- Silva, C.A.R.; Lacerda, L.D.; Rezende, C.E., (1990) - Metals reservoir in a red mangrove forest. *Biotropica* (ISSN: 0006-3606), 22(4):339-345.
- Souza, R.P. (2006) - Distribuição de metais pesados em sedimentos da Baía de Guanabara (Rio de Janeiro). Dissertação de Mestrado, 90 p., Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil
- Wang, J.J.; Slack, B. (2000) - The evolution of a regional container port system the Pearl River Delta. *Journal of Transport Geography*, 8(4):263-275. DOI:10.1016/S0966-6923(00)00013-2
- Zhijia, H.E.; Morrison, R.J. (2001) - Changes in the Marine Environment of Port Kembla Harbour, NSW, Australia, 1975-1995. *Marine Pollution Bulletin*, 42(3):193-201. DOI:10.1016/S0025-326X(00)00142-9.