

Artigo

Composição Química de Sedimento de Manguezal do Estuário Bragantino (PA) - Brasil**Barbosa, I. C. C.;* Müller, R. C. S.; Alves, C. N.; Berrêdo, J. F.; Souza Filho, P. W. M.***Rev. Virtual Quim.*, 2015, 7 (4), 1087-1101. Data de publicação na Web: 15 de março de 2015<http://www.uff.br/rvq>**Chemical Composition of the Bragantino Estuary Mangrove Sediment (PA) - Brazil**

Abstract: Geochemical and mineralogical characteristics of the mangrove sediments are inherited from source areas, continental and marine, through the contribution of particulate or ionic material brought by the currents. The objective of this study was geochemically to characterize the sediment of a mangrove forest in north eastern Pará State (Brazil). The sediment showed a predominance of finer fraction (58% silt and clay) and high concentrations of minerals SiO_2 and Al_2O_3 . And the elements - trace Pb, Mo, Ga, As, Rb, Cs, Ba, V, Ni, Co, Zn, Cu, Sc and Y showed the typical values found in the region. The mangrove area present chemical characteristics of a site that does not suffer from human disturbance. A more detailed study, taking into account the seasonal factor, would help in observing the behavior of the species.

Keywords: Mangrove; sediment; geochemistry.

Resumo

As características geoquímicas e mineralógicas dos sedimentos dos manguezais são herdadas de áreas-fonte, continental e marinha, através do aporte de material particulado ou iônico trazido pelas correntes. O objetivo deste trabalho foi caracterizar geoquimicamente o sedimento de um manguezal do nordeste do Estado do Pará (Brasil). O sedimento apresentou uma predominância de fração mais fina (58% silte e argila) e com elevadas concentrações dos minerais SiO_2 e Al_2O_3 . E os elementos – traço Pb, Mo, Ga, As, Rb, Cs, Ba, V, Ni, Co, Zn, Cu, Sc e Y apresentaram valores característicos aos encontrados na região. A área de manguezal apresenta características químicas de um local que não sofre perturbação antrópica. Um estudo mais detalhado, levando em consideração o fator sazonal, auxiliaria na observação do comportamento das espécies.

Palavras-chave: Manguezal; sedimento; geoquímica.

* Universidade Federal Rural da Amazônia, Centro de Tecnologia Agropecuária, Instituto Socioambiental e dos Recursos Hídricos, Campus Belém, Avenida Perimetral s/n Bairro Terra Firme (Montese), CEP 66077-830, Belém-PA, Brasil.

✉ ivan.barbosa@ufra.edu.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150060](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150060)

Composição Química de Sedimento de Manguezal do Estuário Bragantino (PA) - Brasil

Ivan Carlos C. Barbosa,^a Regina C. S. Müller,^b Cláudio N. Alves,^c José F. Berrêdo,^d Pedro W. M. Souza Filho^e

^a Universidade Federal Rural da Amazônia, Centro de Tecnologia Agropecuária, Instituto Socioambiental e dos Recursos Hídricos, Campus Belém, Avenida Perimetral s/n Bairro Terra Firme (Montese), CEP 66077-830, Belém-PA, Brasil.

^b Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós – Graduação em Química, Laboratório de Controle de Qualidade e Meio Ambiente. Av. Augusto Correa 1, Campus do Guamá, Caixa Postal 8608, CEP 66075-110 Belém-PA, Brasil.

^c Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós – Graduação em Química. Av. Augusto Correa 1, Campus do Guamá, Caixa Postal 8608, CEP 66075-110 Belém-PA, Brasil.

^d Museu Paraense Emílio Goeldi, Coordenação de Ciências da Terra e Ecologia. Av. Perimetral, 1901, Belém-PA, Brasil.

^e Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Laboratório de Análise de Imagens do Trópico Úmido. Av. Augusto Correa 1, Campus do Guamá, Caixa Postal 8608, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

* ivan.barbosa@ufra.edu.br

Recebido em 29 de abril de 2014. Aceito para publicação em 9 de março de 2015

1. Introdução

2. Materiais e métodos

2.1. Área de estudo e amostragem

2.2. Metodologia analítica

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização físico-química da água superficial

3.2. Composição química dos sedimentos

4. Conclusões

1. Introdução

O manguezal é um ecossistema especial

que se desenvolve em zonas litorâneas tropicais, associado a terrenos baixos, planos e regiões estuarinas localizadas às margens de lagunas ou ao longo de rios e canais naturais, em áreas encharcadas, salobras e

calmas, com influência das marés. Nesses locais, a força das marés é branda e a velocidade das correntes é baixa e favorecem a intensa deposição de sedimentos finos e matéria orgânica.¹ As condições ambientais dos estuários promovem alterações importantes na química dos metais, o que pode aumentar tanto a mobilidade desses elementos em águas e sedimentos quanto a capacidade de incorporação deles por organismos (a chamada biodisponibilidade).²

De acordo com o Atlas de Manguezais,³ esse ecossistema representa 8% de toda a linha de costa do planeta e um quarto da linha de costa da zona tropical, perfazendo um total de 181.077 km². Vale ressaltar que o Brasil é o segundo país em extensão de áreas de manguezal (13.400 km²), ficando atrás apenas da Indonésia, que apresenta 42.550 km², distribuídos ao longo de seus arquipélagos³. Os manguezais de macromaré da costa nordeste do Pará e noroeste do Maranhão, aqui denominada de Costa de Manguezais de Macromaré da Amazônia – CMMA estende-se da Baía de Marajó (PA) até a Ponta de Tubarão, Baía de São José (MA), perfazendo cerca de 650 km de litoral em linha reta. Para explicar as causas da notável ocorrência dos manguezais na CMMA, podemos afirmar que o desenvolvimento deste ecossistema é controlado pela interação continente-oceano, e que sua expansão é determinada pela topografia da superfície pré – holocênica, bem como pelas condições de energia de ondas e de correntes de marés, como citado por Woodroffe,⁴ na costa australiana. Portanto, fatores geomorfológicos, como a grande extensão da plataforma continental adjacente à CMMA, com largura de aproximadamente 200 km, assim como os processos geológicos associados às variações relativas do nível do mar,⁵ têm permitido o desenvolvimento de uma ampla planície costeira, que chega a atingir 40 km de largura. Além disso, podemos citar as condições oceanográficas e meteorológicas favoráveis ao desenvolvimento dos manguezais na área em estudo, como variações de maré entre 4 e 8 m, precipitações superiores a 2.000 mm anuais e temperaturas médias superiores a

25 °C.

A Formação Barreiras compreende a zona costeira brasileira desde o Estado do Pará até o Estado do Rio de Janeiro. Segundo alguns autores,⁶ a principal unidade geológica da área de estudo é constituída pelos sedimentos da Formação Barreiras (Terciário) e lateritos imaturos recobertos por latossolos amarelos, amplamente distribuídos, adjacentes a areias podzólicas e sedimentos de manguezal, ambos de formação recente. A cobertura vegetal dessa região é caracterizada por um denso bosque de mangue e uma grande diversidade de ambientes sedimentares que incluem planícies de marés, pântanos salinos, *cheniers*, campos de dunas e outros.⁷ A vegetação de mangue ocupa toda a Planície Costeira de Bragança, penetrando em direção ao continente ao longo dos canais estuarinos. Esta vegetação ocorre nas áreas com influência de águas salinas e salobras, sendo constituídas somente por comunidades típicas, como *Rhizophora*, *Avicennia* e *Laguncularia*.^{8,9} Segundo Tomlinson,¹⁰ a composição do substrato parece ser o indicativo mais preciso na determinação da distribuição das espécies de manguezais. O pH e o teor de matéria orgânica também têm sido apontados como possíveis contribuintes da zonation. O parâmetro mais usualmente considerado na distribuição das espécies de manguezal tem sido a salinidade devido à facilidade do método. Trabalhos como o de Soto & Jiménez¹¹ têm demonstrado uma estreita relação da distribuição das espécies de manguezal com o gradiente salino do solo.

As características geoquímicas e mineralógicas dos sedimentos dos manguezais são herdadas de áreas-fonte, continental e marinha, através do aporte de material particulado ou iônico trazido pelas correntes.¹² Nos manguezais, sob condições redutoras, ricas em matéria orgânica e mediadas por reações de sulfato redução bacteriana, ocorre a reorganização química e mineralógica do material primário, com a consequente geração de novas fases minerais (formação de minerais autigênicos).⁶ A formação de novas fases minerais, em

equilíbrio parcial ou total nos sedimentos de manguezais, corresponde a gradientes elevados da salinidade, pH e Eh (mV). Essas transformações e variações físico-químicas estão associadas ao desenvolvimento e maturação química dos sedimentos, profundamente influenciados pela ação biológica da vegetação (evapotranspiração), aspectos geomorfológicos e sedimentológicos, pelo regime de marés e clima, que regem a frequência de imersão e a circulação das águas superficiais e intersticiais.

A área de manguezais do estuário bragantino está sujeita a um regime de macromarés semi – diurnas situadas em posição limítrofe às formações sedimentares ferruginosas do Terciário (Formação Barreiras), área-fonte de quartzo e minerais argilosos. O clima é altamente úmido, com temperaturas relativamente elevadas, alternando períodos de fortes chuvas e estiagem intensa. Os sedimentos dos manguezais são siltico – argilosos e orgânicos (ricos em diatomáceas), de baixa permeabilidade, favoráveis, portanto, às dissoluções minerais e precipitações mineralógicas.

Nos manguezais brasileiros, as plantas arbóreas identificadas são o mangue vermelho (*Rhizophora mangle* L.), o mangue preto (*Avicennia germinans* L.) Stearn. e *Avicennia shaueriana* (Stapft & Leechm), o mangue branco (*Laguncularia racemosa* L.) (Gaertn) e mangue de botão (*Conocarpus erectus* Linnaeus).¹³ Essas espécies lenhosas possuem várias adaptações que permitem a colonização de solos predominantemente lodosos, que apresentam características limitantes ao desenvolvimento de outras espécies. Os atributos do solo podem expressar as condições de preservação ou degradação dos manguezais, condições estas que estão diretamente relacionadas à distribuição e ao grau de desenvolvimento das espécies vegetais.¹⁴ Até o momento, poucos trabalhos procuraram correlacionar os fatores ambientais com a composição foliar dos elementos minerais e suas inter-

relações em arbóreas do ecossistema manguezal.^{15,16,17} No entanto, nem sempre o conteúdo dos nutrientes do sedimento se correlaciona com a concentração dos elementos nas folhas em arbóreas de mangue¹⁸. Isso tem permitido inferir que o manguezal possa funcionar como eficiente barreira biogeoquímica dos elementos químicos, especialmente dos metais.¹⁹

As associações de bactérias, algas, fungos, diatomáceas e cianobactérias, usualmente formam biofilmes na interface sedimento-água em ambientes marinhos e são importantes para o processo de precipitação de metais em solução. Este processo conhecido como biomineralização é dependente de condições físico-químicas do meio, como pH, Eh, salinidade, temperatura, composição química do meio aquoso, e as características sedimentares da área, que representam fatores limitantes para que uma determinada biota ocorra no meio e atue no processo. Simkiss & Wilbur,²⁰ definem a biomineralização como o processo pelo qual os organismos convertem íons na solução em minerais sólidos. As bactérias e outros microrganismos (algas, fungos, diatomáceas) atuam na biomineralização de uma grande variedade de minerais, podendo ser formados segundo duas maneiras fundamentais: a) biologicamente induzida, onde a biomineralização se processa sem o controle do organismo, onde as partículas do mineral são formadas extracelularmente. A formação do mineral, neste caso, é equivalente a mineralização não biogênica nas mesmas condições ambientais. Geralmente, os minerais produzidos são caracterizados por um baixo grau de cristalização; b) biologicamente controlada, onde o controle é efetuado pelos microrganismos e as partículas formadas são sintetizadas, ou depositadas, em um local específico em relação à célula.^{20,21,22,23}

O objetivo geral deste trabalho é interpretar, o grau de desenvolvimento e diferenciação geoquímica e mineralógica dos sedimentos de uma área de manguezal bragantino livre de interferência antrópica,

considerando – se a hipótese de que esses processos originam-se pelo regime de macromarés semidiurnas e pelos fatores geomorfológicos e sedimentológicos, com prováveis reflexos sobre o desenvolvimento da vegetação.

2. Materiais e métodos

2.1. Área de estudo e amostragem

A área de estudo está localizada a nordeste da cidade de Belém, na área de mangue da Vila de Ajuruteua. O acesso é feito através da rodovia BR-316 e PA-242, km 210, no Município de Bragança (Figura 1). Suas coordenadas geográficas são: 00° 52' 31.9" de latitude sul e 046° 38' 59.2" de longitude oeste (obtidas através de GPS – *Global Positioning System*). No local foram coletadas amostras de sedimento até a profundidade

de 1 metro durante uma maré de sizígia.

A vila de Ajuruteua, também chamada de campo do meio, está localizada na Planície Costeira Bragantina e é uma área relativamente plana orientada na direção NW-SE com, cerca de, 2,5 km de extensão e 0,3 km de largura, apresentando um declive suave em direção ao mar. Situada na região equatorial, o clima da área é quente e úmido do tipo Amw' (segundo o sistema de Köppen de classificação climática), caracterizado por um período chuvoso, entre os meses de dezembro e maio e um período seco, nos demais meses do ano.²⁴ A precipitação anual é de, aproximadamente, 2.500 mm e a temperatura média anual do ar está em torno de 27,7 °C.²⁵ Na região predominam ventos alísios de NE, principalmente, entre os meses de dezembro e maio. A arrebentação da onda é do tipo deslizante e o estado morfodinâmico (•) apresenta características dissipativas, sendo submetida a condições hidrodinâmicas de alta energia.²⁶



Figura 1. Mapa de localização da área de estudo próxima ao oceano Atlântico (região nordeste do Estado do Pará)

2.2. Metodologia Analítica

Foi realizada uma caracterização físico – química da água superficial localizada próxima ao ambiente onde foi feita a coleta de sedimento de manguezal. No local de coleta foram realizadas medições físico –

químicas *in situ* na água superficial com o auxílio de uma sonda multiparâmetro (Horiba modelo W23 – XD); para as análises de oxigênio dissolvido (OD) foi utilizado um oxímetro de campo (YSI 55), e para salinidade intersticial (SI) um refratômetro de campo (ATAGO).

Os sedimentos lamosos foram coletados, com o auxílio de um trado calador de inox, em intervalos de 10 cm, perfazendo 1 metro de profundidade, correspondendo a 10 sub – amostras. No laboratório as amostras de sedimento foram sub – amostradas com a utilização de um *Glove bag (Inflatable Glove Chamber, I2R modelo X-37-37)* inflado com gás nitrogênio (N₂), para evitar a oxidação do material. A separação física entre água intersticial e sedimento foi realizada através de centrifugação (Centrífuga Karl Kolb – *Scientific Technical Supplies*), sendo que a extração da fase líquida foi feita com o auxílio de uma seringa acoplada a um filtro micropore estéril (MILLEX® com membrana de 0,22 µm de porosidade). O fracionamento granulométrico do sedimento foi realizado por sedígrafo (Analisador de tamanho de partículas a laser) modelo ANALYSETTE MICROTEC PLUS e interpretados pelo *software* MSCONTROL VO.6.0.76. O teor de matéria orgânica foi determinado pelo método de Walkey & Black²⁷ modificado por EMBRAPA.²⁸ Os difratogramas das amostras de sedimento foram obtidos através de um difratômetro de raios-X, e os registros foram realizados no intervalo 5 a 75° 2θ com a aquisição de dados feita com *software* adequado. A micromorfologia dos minerais e a morfologia de restos biológicos, principalmente carapaças de diatomáceas, foram investigadas com auxílio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

A concentração total dos principais óxidos e elementos – traço dos sedimentos foi obtida a partir da pesagem 0,2 g de amostra de sedimento de manguezal seca em estufa (50 °C), seguido de fusão com metaborato/tetraborato de lítio em ácido nítrico diluído quantificado por ICP OES (Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado). Os elementos – traço foram determinados a partir de 0,5 g de amostra digerida com água régia e quantificados por ICP – MS (Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado). Também foram

analisados parâmetros como perda ao fogo (combustão a 1000 °C); conteúdo total de carbono (TOT/C) e enxofre (TOT/S) por combustão em equipamento de marca LECO do laboratório Acme Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver, Canadá).

A acurácia dos métodos utilizados foi avaliada através dos estudos de recuperação empregando padrões de referência internacionais com concentrações certificadas para cada um dos elementos químicos quantificados: SO – 18 (*Internal Reference Material for Whole Rock Analysis, AcmeLabs, Canadá*); CSC (*Internal Reference Material for Carbono and Sulphur Analysis, AcmeLabs, Canadá*); OREAS76A (*Nickel Sulphide Ore Reference Material, Lab. Ore Research & Exploration, Austrália*); DS7 (*Internal Reference Material for Geochem Aqua Regia Digestion, AcmeLabs, Canadá*); OREAS45PA (*Reference Material for Geochem Aqua Regia Digestion, AcmeLabs, Canadá*). O controle de qualidade obtido foi satisfatório, com bons fatores de recuperação obtidos entre 98,52 a 102,56 % para os elementos maiores (SO – 18); 100,28 a 102,72 % para as análises de carbono e enxofre totais (CSC e OREAS76A); e, 79,97 a 135,26 % para os elementos – traço (SO – 18, DS7 e OREAS45PA).

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização físico-química da água superficial

Na Tabela 1 estão expostos os resultados dos parâmetros químicos e físico – químicos da água de superfície, no interior da floresta de mangue. É importante ressaltar que os parâmetros físico – químicos e químicos são sensíveis às transições de marés, a sazonalidade climática da região e à influência da água doce do rio e salgada do mar.

Tabela 1. Parâmetros físico – químicos da água superficial do estuário

Parâmetro	Valor
Profundidade de análise(m)	1
pH	7,36
Condutividade (s/m)	5,7
Turbidez (NTU)	150
Oxigênio Dissolvido (mg/ L)	6,41
T (°C)	30,1
Salinidade (%)	35
Sólidos Totais Dissolvidos (g/ L)	33,9
Potencial de Oxidação - Redução (mV)	+124
[Amônia] (µmol/ L)	1,3

A ocorrência de taxas altas de partículas de material suspenso ($33,9 \text{ g L}^{-1}$) na água (turbidez de 150 NTU) é normal em áreas de manguezal. A concentração de oxigênio dissolvido verificada na água superficial ($6,41 \text{ mg L}^{-1}$) foi influenciada pela atividade oxidante do meio. No ambiente em estudo a salinidade observada (35%) é influenciada principalmente pela variação da maré (maior interferência da água do mar) e iguala-se a média de salinidade da água do mar (35%). O pH da água estuarina normalmente está entre 7 e 9 o que indica um ambiente alcalino característico do período de estiagem. Para a temperatura registrada de $30,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ caracteriza-se um ambiente com condição térmica favorável para o equilíbrio biológico, e consecutivamente, químico do sistema estuarino em estudo. O potencial de oxidação – redução igual a $+124 \text{ mV}$ foi encontrado, e segundo FREITAS-LIMA & GODINHO-ORLANDI,²⁹ o valor registrado no estuário bragantino foi menor que o limite (entre oxidativo e redutor), o que demonstra que está ocorrendo uma maior atividade decompositora que contribui para um maior consumo de oxigênio, estabelecendo assim condições fracamente oxidantes e predominando um metabolismo aeróbico nesta região. Águas naturais contêm concentrações de nitrogênio amoniacal inferiores a $5,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, sendo que na água superficial deste estuário foi encontrado o valor de $1,3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ o que indica condições naturais na concentração deste íon.

Azevedo et al.³⁰ ao comparar dois estuários sob diferentes influências antropogênicas, estuário de Santos – São Vicente e Cananeia, em períodos sazonais diferentes observou temperaturas elevadas, de 25 a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, no verão e, temperaturas menores, de 20 a $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$, no inverno. Temperatura alta ($30 \text{ }^{\circ}\text{C}$) também foi encontrada na água superficial do estuário bragantino amostrada no verão, com baixa pluviometria. Neste mesmo trabalho, valores de pH em torno de 7 e valores de OD acima de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ durante o inverno, diferentemente da água do estuário bragantino que apresentou esta configuração durante o verão. Valores de salinidade elevada foram encontradas no estuário de Santos – São Vicente que recebe efluentes de indústrias da região. Apesar da salinidade elevada encontrada no manguezal bragantino, isto não caracteriza poluição antrópica, pois na região não existem indústrias e a área de manguezal não recebe efluentes domésticos. É possível concluir, a maior entrada de água do mar neste ponto do manguezal.

3.2. Composição química do sedimento

Nos sedimentos, predomina a fração silte (51%) em relação às frações areia (42%) e argila (7%), observando – se o aumento da fração areia com a profundidade e a diminuição dos teores de silte e argila. Tendo

em vista que os metais preferencialmente se associam ao material fino que contem argilas, silte e matéria orgânica particulada, que são os principais carreadores de metais nos ecossistemas aquáticos,³¹ logo o sedimento do manguezal bragantino por ter uma maior quantidade das frações silte e argila (58 % no total) possui uma grande capacidade de retenção de metais pesados e se torna adequado para ser utilizado em avaliações ambientais.

Segundo Miguens *et al.*,³² o emprego do microscópio eletrônico de varredura permite caracterizar morfológicamente os espécimes, e a espectrometria de raios – X, a geração de espectros de raios – X que permitem qualificar e quantificar os elementos químicos presentes nos espécimes; em ambos os casos em escala nanométrica. Os dados apresentados

Os principais minerais identificados forma quartzo (em todo perfil de 1 m), caulinita (00 – 50 cm) e illita (40 – 50 cm e 60 – 70 cm) (Figura 2 A), além dos minerais autigênicos: halita (00 – 50 cm e 70 – 80 cm), pirita (40 – 70 cm) e gipso (30 – 40 cm e 70 – 90 cm) (Figuras 2 B e C).

Em estudos feitos por Pires & Lacerda²³ em sedimentos de uma área de manguezal na baía de Sepetiba (RJ), a mineralogia geral dos sedimentos e biofilmes revelou a presença de: quartzo, micas, feldspato, mica, vermiculita e anfibólio. A mineralogia das argilas revelou a presença de: caulinita, illita, esmectita, clorita, e camadas mistas irregulares de illita-clorita, e illita-esmectita. Percebe-se, então, que os minerais quartzo, illita e caulinita ocorreram em ambos os manguezais, devido possivelmente a influência com o Oceano Atlântico nos dois casos.

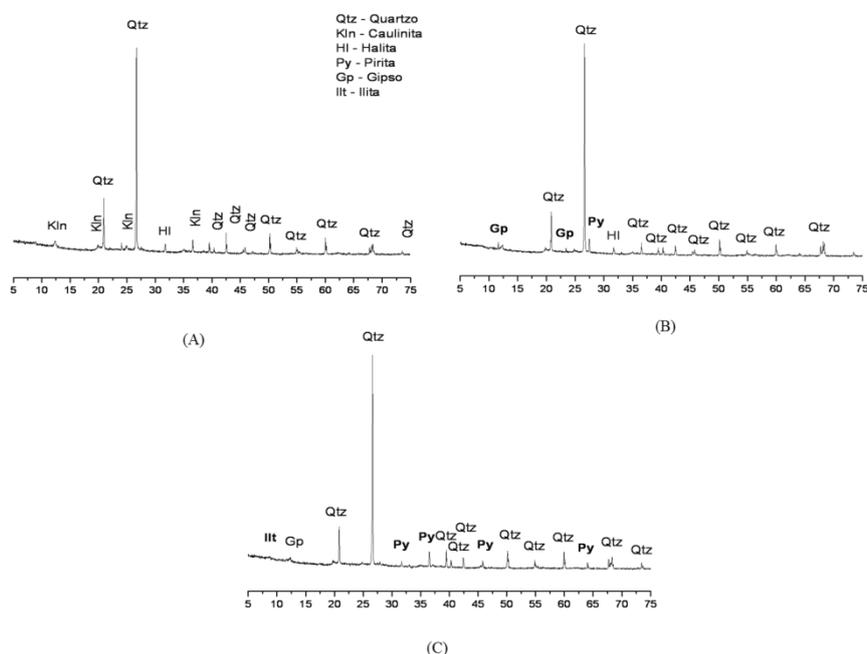


Figura 2. Difratogramas de raios – X em amostra total: (A) minerais principais – quartzo, caulinita e halita; (B) minerais acessórios – gipso e pirita; e, (C) mineral acessório: illita

Existe uma relação muito próxima entre a composição química do sedimento e da água do estuário. Materiais transferidos para o

oceano são continuamente transportados na coluna d'água até que mecanismos de coagulação, floculação, precipitação e de

simples deposição por gravidade ocasionam a formação dos sedimentos.³²

As imagens obtidas através do microscópio eletrônico de varredura mostram que as diatomáceas estão presentes em grande quantidade nos sedimentos e em todas as seções de sedimentos do manguezal estudado. As diatomáceas encontram-se em estado de conservação variável, apresentando-se por vezes bem conservadas

ou fragmentadas (Figura 3 A). Indícios da oxidação de sulfetos foram observados na parte superior dos sedimentos no exame de cristais de pirita (FeS_2). As observações microscópicas indicam a reduzida ocorrência de pirita em cristais diminutos próximo à superfície dos sedimentos (10 – 20 cm) (Figura 3 B), além da ocorrência de cristais de halita (NaCl), confirmando a presença de cunha salina no sedimento (Figura 3 C).

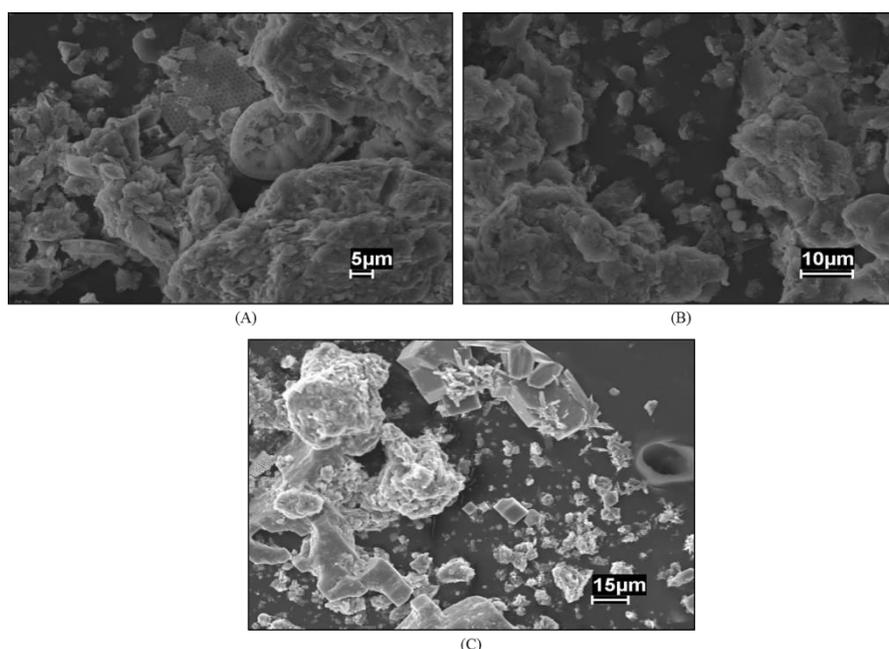


Figura 3. Fotomicrografias ao MEV: (A) frústulas de diatomácea, (B) cristais de pirita e (C) cristais de halita

Berrêdo *et al.*,³³ em seu estudo na área de manguezal do estuário do rio Marapanim, também localizada na região do nordeste paraense, observou uma grande quantidade de diatomáceas que provenientes da morte de organismos, cujas carapaças se quebram ou são dissolvidas quimicamente. Segundo o mesmo autor, elas representam o grupo de maior expressão dentre as microalgas bentônicas que compõem os sedimentos devido ao constante aporte de águas estuarinas ao ecossistema. Pires & Lacerda,²³ através das análises de MEV, EDX e EMAX verificaram a presença de piritas framboidais associados aos sedimentos e biofilmes coletados, como os principais elementos da biomineralização. É importante ressaltar que

estes autores observaram um ambiente fracamente oxidante (+192 mV), em comparação ao obtido por este estudo (+124 mV), o que explica algumas semelhanças mineralógicas entre a composição dos sedimentos.

Os sedimentos apresentaram um elevado conteúdo de matéria orgânica (MO) (23 – 30 %) em todos os pontos de amostragem sendo observada uma tendência crescente com a profundidade. Em contrapartida, a partir dos 50 cm de profundidade a tendência ascendente tornou-se decrescente o que se justifica pelo aparecimento de cristais de pirita (FeS_2). Borges *et al.*³⁴ estudando sedimento de manguezal na baía de

Guanabara (Estado do Rio de Janeiro), também encontrou altos teores de argila e silte (60 %) – textura fina, elevado conteúdo de MO (19 a 42 %) e coloração cinza, típica de sedimento redutor com presença de sulfetos de ferro. A baixa ocorrência de pirita na porção superior dos sedimentos realça a existência de sedimentos de alta permeabilidade, os quais não favorecem os processos de decomposição da matéria orgânica por bactérias sulfato redutoras⁶. Os teores elevados de matéria orgânica foram identificados em grande parte na zona oxidante e superficial do sedimento do manguezal. Os altos teores de MO no sedimento indicam a maturidade elevada da vegetação e a ação indireta das marés nos pontos de amostragem que facilitam a retenção e assimilação de MO (seções de sedimento mais próximas à superfície). O valor baixo de %C (1,56) no sedimento pode ser uma característica de áreas cobertas por *Rhizophora mangle* L., pois Lacerda et al.³⁶ também encontrou valores baixos de %C (2,70 a 2,80) em sedimentos de manguezal na floresta de mangue de Itacuruça, na baía de Sepetiba (RJ), quando comparados a uma área coberta por *Avicennia schaueriana* Stapf e Leech.

Os sedimentos do manguezal de Bragança são compostos essencialmente, por SiO_2 (74,49 %) > Al_2O_3 (8,31 %) > Fe_2O_3 (2,88 %); secundariamente por Na_2O (1,27 %) > K_2O (1,08 %) > MgO (0,82 %) > TiO_2 (0,75 %) > CaO (0,15 %) > P_2O_5 (0,06 %) e MnO (0,02 %), além de carbono total, enxofre total e perda ao fogo a 1000°C (PF), Tabela 1.

Os teores de carbono total variaram entre 0,59 a 2,30 %. Esses teores são aproximados quando comparados ao sedimento da região de Marapanim, 2,59 %. O teor de enxofre total situa – se entre 0,27 a 1,36 % e foi responsável pela ocorrência de pirita nos sedimentos, principalmente nas amostras de profundidades intermediárias no sedimento.

Segundo Berrêdo et al.,³³ os sedimentos de Bragança apresentaram para os metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, teores iguais a 2,60, 1,38, 1,40 e 0,39 % para Na_2O , K_2O , MgO e CaO respectivamente; valores maiores aos que foram encontrados neste trabalho. Apesar disso, esses teores são relativamente elevados para os sedimentos de manguezal da região quando comparados aos sedimentos da Formação Barreiras e solos da Amazônia Central (Tabela 1). Tendo em vista que os metais alcalinos são lixiviados dos sedimentos da área fonte durante o intemperismo tropical,^{37,38} e na ausência de outras fontes, os teores elevados desses metais nos sedimentos lamosos correspondem possivelmente às contribuições da água do mar. Os teores de alumínio (8,31 %) e enxofre total (0,72 %) são menores do que os apresentados nos estudos expostos na Tabela 1. O ferro apresentou – se com um teor menor (2,88 %) do que foi obtido em estudos realizados em Bragança por Costa et al.³⁸ e em Marapanim por Bêredo et al.,³⁷ e maior quando comparado a sedimentos da Formação Barreiras e alguns solos da Amazônia Central. A quantidade de ferro é mais elevada em manguezais de clima úmido e equatorial quando comparada aos sedimentos de clima tropical árido. Isto é um reflexo da forte erosão e lixiviação dos solos das áreas fontes de climas úmidos ou, talvez, os acúmulos de matéria orgânica nos solos de regiões úmidas e equatoriais favoreçam o transporte de ferro complexado com ácidos fúlvicos.

É possível observar que todos os macroelementos, expressos em % de óxido, apresentaram valores bem próximos aos encontrados por Costa et al.³⁸ também em Bragança. Apesar das áreas amostradas serem diferentes, elas apresentam teores bem próximos entre si. Em destaque, temos o SiO_2 e Al_2O_3 sendo os constituintes principais na composição do sedimento da região, e o P_2O_5 sendo um constituinte com baixos teores (entre 0,06 e 0,07).

Tabela 1. Concentrações (valores médios) de elementos maiores e traços nos sedimentos de manguezal do estuário bragantino comparados com a crosta continental superior, manguezais da região e Formação Barreiras

Elemento em %	Bragança (este estudo)	Bragança ³⁸	Marapanim ³⁷	Formação Barreiras ³⁷	Solos da Amazônia Central ³⁹	
SiO ₂	74,49	55,16	54,47	66,33	70,22	52,0
Al ₂ O ₃	8,31	15,18	18,32	21,68	16,6	20,0
MgO	0,82	1,40	0,90	0,05	0,18	0,04
CaO	0,15	0,39	0,41	0,05	0,00	0,001
Fe ₂ O ₃	2,88	5,20	6,51	1,34	2,79	15,78
TiO ₂	0,75	0,59	0,69	1,00	0,62	1,12
Na ₂ O	1,27	2,60	1,46	0,04	0,00	0,04
K ₂ O	1,08	1,38	1,47	0,07	0,04	0,10
P ₂ O ₅	0,06	0,07	0,07	-	0,04	0,07
MnO	0,02	-	0,03	0,003	0,02	0,08
%C	1,56	-	2,59	-	-	-
%S	0,72	4,95	1,57	-	-	-
LOI	10,03	13,28	14,88	-	-	-

Elemento em mg/Kg	Bragança (este trabalho)	Bragança ¹⁷	Marapanim ¹⁶
Pb	7,36	60,6	14,3
Mo	0,76	<3	3,3
Ga	9,92	26,7	19,6
As	7,17	13,6	16,8
Nb	13,05	17,7	15,6
Hf	20,19	-	8
Th	11,07	-	13,86
U	3,25	-	3,47
Rb	44,93	-	73,17
Ta	0,94	-	1,25
Cs	2,17	-	4,63
Sr	59,86	140	86
Ba	202,20	248	238,8
V	47,70	76,8	90
Zr	781,03	361	322,8
Ni	4,84	<14	22
Co	4,46	12,3	8
Zn	17,10	52	66
Cu	4,23	<20	10,7
Sc	8,00	-	14,7
Y	24,08	32,8	27,7

As concentrações dos elementos – traço no sedimento de manguezal encontram-se na Tabela 1. A maior parte dos elementos quantificados diminui de concentração com a profundidade. Esse comportamento não foi observado para os elementos Hf e Zr, presentes no mineral zircão, geralmente

associados às frações mais grosseiras do sedimento. Os elementos As, Zr, Hf, Cr, U, Y e Th são enriquecidos na crosta terrestre superior como minerais resistentes, associados à hematita ou goethita ou à matéria orgânica nos solos amazônicos.^{38,39} Os elementos Pb, Mo, Ga, As, Nb, Rb, Ta, Cs, Sr, Ba, V, Ni, Co,

Zn, Cu e Sc apresentam-se alojados principalmente nos argilominerais e minerais sulfetados. Os elementos Hf, Th, U, Zr e Y, associam-se principalmente ao mineral zircão e sulfetos; os teores mais altos dos elementos Hf e Zr devem – se à concentração do zircão nas frações grosseiras. Comparados a estudos semelhantes, realizados em regiões próximas^{37,38} a maior parte dos elementos, composta por Pb, Mo, Ga, As, Nb, Th, U, Rb, Cs, Sr, Ba, V, Ni, Co, Zn, Cu, Sc e Y apresentam valores abaixo daqueles encontrados em manguezais do nordeste do estado do Pará e Marapanim. Os elementos Hf, Th, U, Rb, Ta, Cs e Sc não puderam ser comparados aos resultados obtidos por Costa *et al.*,³⁸ pois estes elementos não foram quantificados pelos autores; entretanto, Hf e Zr apresentaram teores acima daqueles encontrados na região e proximidades.

Borges *et al.*³⁴ estudando a baía de Guanabara (RJ) encontrou teores de Cu (65,3; 9,5 e 1,6 mg Kg⁻¹) e Pb (35,3; 24,1 e 11,5 mg Kg⁻¹) acima dos encontrados neste trabalho. O manguezal no município fluminense apresenta forte influência de atividade industrial na baía de Guanabara e degradação da floresta de manguezal. O manguezal paraense, em contrapartida, localiza-se numa região sem atividade industrial e com floresta de mangue preservada. Em estudo³⁵ realizado no sistema estuarino de Santos – Cubatão (SP), uma área fortemente impactada por atividades industriais e agropecuárias, os autores encontraram valores de Co, Cu, Ni, Pb e Zn em concentrações maiores as obtidas neste estudo, enquanto que os elementos Ba, Ga, Nb, Sr, V e Y apresentaram-se em concentrações abaixo das obtidas no manguezal bragantino. Sendo os elementos Cu, Pb e Zn potencialmente geradores de contaminação da biota e, podem caracterizar um ambiente como poluído. É possível observar que o teor de As (7,17 mg Kg⁻¹) obtido neste trabalho é similar a valores encontrados por Wanilson *et al.*³⁵ (7,1 a 12 mg Kg⁻¹) em regiões que sofrem uma grande quantidade de efluentes domésticos, lixões, aterros sanitários e efluentes industriais

(indústria petroquímica, química e de fertilizantes no rio Cubatão; e efluentes de siderúrgica no rio Morrão). O presente estudo não foi conclusivo quanto à origem do As no manguezal bragantino, possivelmente devido á influência da variabilidade espacial e temporal serem incluídas na análise.

A contribuição do material laterítico e solos da Formação Barreiras é evidente a partir das altas concentrações de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ encontradas nos sedimentos de manguezais. Por outro lado, as concentrações dos elementos-traço nos sedimentos de manguezais são baixas, podendo ser correlacionadas aos solos altamente lixiviados da Amazônia,³⁹ como os que constituem a Formação Barreiras de acordo com Berrêdo *et al.*³⁷ Os elementos-traço mostram-se levemente enriquecidos nas zonas superiores dos sedimentos de manguezal, normalmente mais ricas em matéria orgânica, diminuindo seus teores em profundidade; exceção cabe ao Hf e Zr, cujos teores aumentam em profundidade indicando sedimentos mais arenosos.

4. Conclusões

Os sedimentos apresentam o predomínio das frações silte (51 %), seguida das frações areia (42 %) e argila (7 %). A tendência crescente da fração areia e decrescente das frações silte e argila com a profundidade influenciam na presença e na concentração dos minerais, e consecutivamente, espécies químicas maiores e traço. No sedimento os minerais quartzo, caulinita e halita foram encontrados em grande abundância em todos os intervalos do perfil (1 m no total). Os minerais pirita, gipso, ilita e jarosita são considerados, de acordo com as suas ocorrências ocasionais, como minerais acessórios. Através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram identificadas diversas frústulas de diatomáceas além da observação de cristais de pirita e halita em abundância.

Os elementos maiores apresentaram concentrações diferentes entre si seguindo a ordem decrescente em abundância: $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O} > \text{MgO} > \text{TiO}_2 > \text{CaO} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{MnO}$. Os teores de carbono total variaram entre 0,59 a 2,30 %. O valor médio de 10,03 % representa a perda ao fogo na temperatura de 1000 °C. E a soma total média dos constituintes obtida foi de 99,86 % representando assim uma perda desprezível de 0,14 %, sendo que, esta perda foi cada vez menor em profundidade. O SiO_2 apresentou um comportamento crescente em profundidade enquanto que os demais elementos na forma de óxidos apresentaram comportamento decrescente em profundidade. Foi observado que, com exceção do SiO_2 , todos os analitos apresentaram valores menores do que os encontrados na mesma região e localidades próximas. Sendo que, quando relacionados à Formação Barreiras somente as espécies SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 , Na_2O e K_2O apresentaram concentrações maiores do que a área – fonte. Enquanto que as espécies SiO_2 e TiO_2 apresentaram teores maiores do que as verificadas na Crosta Continental. A concentração da grande maioria dos elementos – traços quando comparada a outros estudos na região e localidades próximas demonstra que a grande maioria dos elementos, composta por Pb, Mo, Ga, As, Rb, Cs, Ba, V, Ni, Co, Zn, Cu, Sc e Y apresentam valores bem abaixo. As concentrações obtidas são no geral menores do que as encontradas na área – fonte (Formação Barreiras), com exceção para o Hf e Zr novamente. Estes elementos estão associados positivamente a ocorrência da SiO_2 que tem aumento de sua concentração em profundidade.

Não foi possível associar ao trabalho as características do ambiente estuarino no período chuvoso da região identificando assim características químicas, físico – químicas e geoquímicas associadas a cada período de sazonalidade do Município de Bragança. No entanto, a constatação das características geoquímicas semelhantes à área – fonte garantem um registro da situação atual da área de manguezal e sua

relação com as mudanças ao longo dos anos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Pará (FAPESPA), Empresa VALE, Universidade Federal do Pará (UFPA) e Museu Paraense Emilio Goeldi (MPEG).

Referências Bibliográficas

- ¹ da Silva, W. S.; *Unidades de conservação ambiental e áreas correlatas no estado de São Paulo*, 1a. ed., Instituto de Pesquisas Tecnológicas: São Paulo, 1987.
- ² De Lacerda, L. D.; Miguens, F. C. A ressurreição do metal: a contaminação em sedimentos de estuários e deltas. *Ciência Hoje* **2011**, *48*, 38. [Link]
- ³ Spalding, M.; Blasco, F.; Field, C.; *World mangrove atlas*, 1a. ed., ISME: Okinawa, 1997.
- ⁴ Woodroffe, C. Em *Tropical mangrove ecosystems: mangrove sediments and morphology*; Robertson, A. I.; Alongi, D. M., eds.; AGU: Washington, 1992, cap. 7 – 41.
- ⁵ Cohen, M. C. L.; Souza Filho, P. W. M.; Lara, R. J.; Behling, H.; Angulo, R. J. A Model of Holocene Mangrove Development and Relative Sea-level Changes on the Bragança Peninsula (Northern Brazil). *Wetlands Ecology and Management* **2005**, *13*, 433. [CrossRef]
- ⁶ Berrêdo, J. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Pará, 2006. [Link]
- ⁷ Souza Filho, P. W. M.; Paradella, W. R. Use of Synthetic Aperture Radar for Recognition of Coastal Geomorphological Features, Land-Use Assessment and Shoreline Changes in Bragança coast, Pará, Northern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2003**, *75*, 341. [CrossRef]
- ⁸ Lara, R. J. Amazonian mangroves – A multidisciplinary case study in Pará State, North Brazil: Introduction. *Wetlands*

- Ecology and Management* **2003**, *11*, 217. [CrossRef]
- ⁹ Krause, G.; Glaser, M. Co-evolving geomorphical and socio-economic dynamics in a coastal fishing village of the Bragança region (Pará, North Brazil). *Ocean & Coastal Management* **2003**, *46*, 859. [CrossRef]
- ¹⁰ Tomlinson, P. B.; *The botany of mangroves*. Cambridge University Press: Cambridge, 1986.
- ¹¹ Soto-Soto, R.; Jiménez-Ramón, J. A. Análisis fisionómico estructural del manglar de Puerto Soley, La Cruz, Guanacaste, Costa Rica. *Revista de Biología Tropical* **1982**, *30*, 161. [Link]
- ¹² Baltzer, F. La sedimentation et la diagenèse précoce sur les côtes à mangrove en aval des massifs ultrabásiques en Nouvelle Calédonie. *Cahiers ORSTOM Série Géologie* **1981**, *12*, 175. [CrossRef]
- ¹³ Soares, M. L. G.; Chaves, F. O.; Corrêa, F. M.; da Silva Júnior, C. M. G. Diversidade estrutural de bosques de mangue e sua relação com distúrbios de origem antrópica: o caso da baía de Guanabara (Rio de Janeiro). *Anuário do Instituto de Geociências* **2003**, *26*, 101. [Link]
- ¹⁴ de Andrade, K. V. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Sergipe, 2013. [Link]
- ¹⁵ Cuzzuol, G. R. F.; Campos, A. Aspectos nutricionais na vegetação de manguezal do estuário do Rio Mucuri. *Revista Brasileira de Botânica* **2001**, *24*, 227. [CrossRef]
- ¹⁶ Bernini, E.; da Silva, M. A. B.; do Carmo, T. M. S.; Cuzzuol, G. R. F. Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. *Revista Brasileira de Botânica* **2006**, *29*, 689. [CrossRef]
- ¹⁷ Bernini, E.; da Silva, M. A. B.; do 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* **2010**, *22*, 177. [CrossRef]
- ¹⁸ Lacerda, L. D.; Martinelli, L. A.; Rezende, C. E.; Mozeto, A. A.; Ovalle, A. R. C.; Victoria, R. L.; Silva, C. A. R.; Nogueira, F. B. The fate of trace metals in suspended matter in a mangrove creek during a tidal cycle. *Science of the Total Environment* **1988**, *75*, 169. [CrossRef]
- ¹⁹ Cuzzuol, G. R. F.; Rocha, A. C. Interação do regime hídrico com as relações nutricionais em ecossistema manguezal. *Acta Botanica Brasílica* **2012**, *26*, 11. [CrossRef]
- ²⁰ Simkiss, K.; Wilbur, K. M.; *Biomineralization – Cell Biology and Mineral Deposition*, Academic Press: New York, 1989.
- ²¹ Lowenstan, H. A.; Werner, S.; *On Biomineralization*, University Press: Oxford, 1989.
- ²² Banfield, J. F.; Nealson, K. H.; *Geomicrobiology: interactions between microbes and minerals*, Mineralogical Society of America: Washington D.C., 1997.
- ²³ Pires, L. C.; Lacerda, L. D. Piritas framboidais associadas ao biofilme em sedimentos de manguezal de Coroa Grande, Baía de Sepetiba, RJ. *Geochimica Brasiliensis* **2008**, *22*, 201. [Link]
- ²⁴ Superintendência de Desenvolvimento da Amazônia (SUDAM); *Atlas climatológico da Amazônia Brasileira*, SUDAM: Belém, 1995.
- ²⁵ Martorano, L. G.; Pereira, L. C.; Cezar, E. G. M.; Pereira, I. C. B.; *Estudos climatológicos do Estado do Pará, classificação climática (Köppen) e deficiência hídrica (Thorntwhite, Mather)*, Superintendência de Desenvolvimento da Amazônia (SUDAM): Belém, 1993.
- ²⁶ Alves, M. A. M. S.; El-Robrini, M. Morphodynamics of a macrotidal beach: Ajuruteua, Bragança north Brazil. *Journal of Coastal Research* **2006**, *39*, 949. [Link]
- ²⁷ Walkley, A.; Black, I. A.; An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science* **1934**, *37*, 29. [Link]
- ²⁸ Claessen, M. E. C.; Barreto, W. O.; de Paula, J. P.; Duarte, M. N.; *Manual de métodos de análise de solos*, 2a. ed., EMBRAPA: Rio de Janeiro, 1997.

- ²⁹ Freitas-Lima, E. A. C.; Godinho-Orlandi, M. J. L.; Distribuição temporal do potencial de eletrodo no sedimento de uma lagoa marginal (Lagoa do Infernã - SP). *Acta Limnologica Brasiliensia* **1992**, *4*, 199. [[Link](#)]
- ³⁰ Azevedo, J. S.; Braga, E. S.; Favaro, D. T.; Perretti, A. R.; Rezende, C. E.; Souza, C. M. M.; Total mercury in sediments and in Brazilian Ariidae catfish from two estuaries under different anthropogenic influence. *Marine Pollution Bulletin* **2011**, *62*, 2724. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³¹ Marins, R. V.; de Paula Filho, F. J. de; Maia, S. R. R.; de Lacerda, L. D.; Marques, W. S. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova* **2004**, *27*, 763. [[CrossRef](#)]
- ³² Miguens, F. C.; de Oliveira, M. L.; Marins, R. V.; de Lacerda, L. D. Microscopia Analítica como Ferramenta no Estudo de Sedimentos. *Revista Virtual de Química* **2011**, *3*, 60. [[Link](#)]
- ³³ Berrêdo, J. F.; da Costa, M. L.; Vilhena, M. P. S. P.; dos Santos, J. T. Mineralogia e geoquímica de sedimentos de manguezais da costa amazônica: o exemplo do estuário do rio Marapanim (Pará). *Revista Brasileira de Geociências* **2008**, *38*, 24. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Borges, A. C.; Dias, J. C.; Machado, W.; Patchineelam, S. R.; Sella, S. M. Distribuição espacial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na baía de Guanabara (Estado do Rio de Janeiro). *Química Nova* **2007**, *30*, 66. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Luiz-Silva, W.; Matos, R. H. R.; Kristosch, G. C.; Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Química Nova* **2006**, *29*, 256. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Lacerda, L. D.; Ittekkot, V.; Patchineelam, S. R.; Biogeochemistry of Mangrove Soil Organic Matter: a Comparison Between *Rhizophora* and *Avicennia* Soils in South-eastern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **1995**, *40*, 713. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Berrêdo, J. F.; Costa, M. L.; Progene, M. P. S. Efeitos das variações sazonais do clima tropical úmido sobre as águas e sedimentos de manguezais do estuário do rio Marapanim, costa nordeste do Estado do Pará. *Acta Amazonica* **2008**, *38*, 473. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Da Costa, M. L.; Behling, H.; Berrêdo, J. F.; do Carmo, M. S. do; de Siqueira, N. V. M. Mineralogical, geochemical and palynological studies of late holocene mangrove sediments from northeastern Pará State, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências* **2004**, *34*, 479. [[Link](#)]
- ³⁹ Kronberg, B. I.; Fyfe, W. S.; Leonardos Jr., O. H.; Santos, A. M.; The chemistry of some Brazilian soils: Element mobility during intense weathering. *Chemical Geology* **1979**, *24*, 211. [[CrossRef](#)]