

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

ROSECLÊNIA ALVES SANTOS

**CONTAMINANTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS E INFLUÊNCIA
DA GEOQUÍMICA DE FERRO EM SOLOS DE MANGUEZAL DO
ESTUÁRIO DO RIO IPOJUCA, NE BRASIL**

RECIFE

2025

Roseclênia Alves Santos
Engenheira Agrônoma

Contaminantes orgânicos e inorgânicos e influência da geoquímica de ferro em solos de manguezal do estuário do Rio Ipojuca, NE Brasil

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

Orientador: Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira

Coorientador: Prof. Dr. Jandyson Machado Santos

Recife

2025

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

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos
pelo(a) autor(a)**

S237c Santos, Roseclênia Alves.

Contaminantes orgânicos e inorgânicos e influência da geoquímica de ferro em solos de manguezal do estuário do Rio Ipojuca, NE Brasil / Roseclênia Alves Santos. – Recife, 2025.

126 f.; il.

Orientador(a): Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva.

Co-orientador(a): Tiago Osório Ferreira.

Co-orientador(a): Jandyson Machado Santos.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, BR-PE, 2025.

Inclui referências e apêndice(s).

1. HPAs. 2. ETRs. 3. Metais pesados. 4. Qualidade ambiental 5. Solos costeiros. I. Silva, Yuri Jacques Agra Bezerra da, orient. II. Ferreira, Tiago Osório, coorient. III. Santos, Jandyson Machado, coorient. IV. Título

CDD 631.4

ROSECLÊNIA ALVES SANTOS

Contaminantes orgânicos e inorgânicos e influência da geoquímica de ferro em solos de manguezal do estuário do Rio Ipojuca, NE Brasil

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

Aprovada em 08 de Agosto de 2025

Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva
Orientador
Universidade Federal Rural de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira
Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz (ESALQ – USP)

Profa. Dra. Paula Renata Muniz Araújo
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Abelardo Antônio Assunção Montenegro
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Jean Cheyson Barros dos Santos
Universidade Federal Rural de Pernambuco

*A minha avó, Dona Nena.
Seus olhos cristalinos
estão a me olhar do Céu.
Saudades Eternas.
Dedico*

AGRADECIMENTOS

Há dias de alegria e dias difíceis, mas, assim como o Sol nasce e ilumina todos os dias, com certeza há sempre Deus em todos eles. Por isso, é preciso continuar seguindo em frente. Gratidão a Ele pela dádiva da vida e por aqui estar.

Aos meus pais, Dona Rosa e Seu Juarez, minha base simples, sólida e repleta de afeto, agradeço por tudo que fazem por mim e, principalmente, por quem são. Minha inspiração sobre como ser. Estendo minha gratidão a minha irmã Roselânia, minha véia querida, tem me ensinado que é preciso aprender a compreender, compartilhar e perdoar.

Ao meu marido, Valdevan, companheiro fiel e exemplo profissional, sou grata pela segurança que me proporcionou pra conseguir chegar até aqui e, sobretudo, por compartilhar a vida comigo há quase 16 anos.

Ao grande amor da minha vida, que há 14 anos é a razão do meu viver, minha filha Lohany. Você é a motivação diária e, por vezes, me fez não desistir. É um privilégio e uma sublime missão ser a sua mãe.

Ao meu orientador, professor Yuri Jacques, sinceramente, faltam palavras para descrever minha gratidão pelo apoio, amizade e confiança. Verdadeiro mestre, profissional excelente e pessoa maravilhosa. Pela orientação amiga e compreensão durante a fase mais difícil, minha admiração e gratidão são eternas.

Ao professor Jandyson M. Santos, pela coorientação e auxílio total com as análises dos HPAs, pessoa querida e profissional competente. Estendo o agradecimento também ao seu grupo de pesquisa (PEM), me recebeu muito bem e me auxiliou em tudo que precisei, em especial a Thayane Cristina e a Bianca Micaela, aprendi e ri muito com vocês.

Ao professor Tiago O. Ferreira, meu coorientador, essencial no desenvolvimento deste trabalho, pelo apoio imensurável e amizade de outros tempos. Também é um verdadeiro mestre. Estendo o agradecimento ao seu grupo de pesquisa, em especial à Amanda Duim, pelo auxílio com algumas análises realizadas na ESALQ.

Ao Dr. Rennan Cabral, meu braço direito em muitas etapas da construção deste trabalho, principalmente nas coletas e análises, foi a minha força mecânica. Sou grata por nunca ter medido esforços pra auxiliar. És um bom amigo. Trabalhamos pesado, mas rimos muito, o que tornou tudo mais leve. Tens minha admiração e respeito como pessoa e profissional.

Aos colegas do grupo de pesquisa em conservação do solo e qualidade ambiental da Rural, Shirley e Angelo, e em especial ao Pedro, que também esteve comigo na tão difícil coleta de solo no manguezal.

As professoras Caroline Biondi e Paula Araújo, pelo auxílio em tirar minhas diversas dúvidas com o ambiente de trabalho de manguezal, sempre solícitas, atenciosas e competentes.

Ao professor Ygor Jacques, muito atencioso e por vezes me orientou a respeito do desenvolvimento da minha pesquisa. Estendo também meu agradecimento especial a ele por ter tão sensivelmente cedido seus orientados para me auxiliar com a trabalhosa digestão total do solo. Neste sentido, sou extremamente grata a Rayanna Jacques, que gentilmente me ensinou a fazer esta análise com muita disposição e atenção. Essa família Jacques realmente é diferenciada, tem um lugar especial em meu coração.

Ao professor Clístenes Nascimento, por disponibilizar espaço em seu laboratório para eu trabalhar e pelo apoio nas análises que realizei. Estendo o agradecimento a Simone, técnica do laboratório, e a Josi, Pos-Doc, pelo auxílio nas leituras no ICP.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, os quais compartilharam com maestria seus conhecimentos e sempre que solicitado atenderam minhas demandas, em especial os professores Jean Santos, Giselle Fracetto e Valdomiro.

Aos barqueiros, Seu Coca e Seu Genilson, os quais foram essenciais para as coletas no manguezal, são pessoas simples e de grande valor. Serei sempre grata.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE) pela concessão da bolsa de doutorado.

À Capes e CNPq, órgãos essenciais para a pesquisa brasileira, merecem ser mais fortalecidos.

E a cada pessoa que cruzou o meu caminho e de alguma forma fez parte da minha história, que eu saiba retribuir ao próximo o que de bom recebi.

Contaminantes orgânicos e inorgânicos e influência da geoquímica de ferro em solos de manguezal do estuário do Rio Ipojuca, NE Brasil

RESUMO

Os manguezais prestam valiosos serviços ecossistêmicos, desempenham funções ecológicas essenciais. Contudo, encontram-se crescentemente ameaçados por pressões antrópicas, em especial a contaminação por compostos tóxicos oriundos de atividades urbanas, industriais e portuárias. Neste contexto, entre os mais relevantes, estão os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), os Elementos Terras Raras (ETRs) e os metais pesados, todos com importante dinâmica geoquímica associada aos solos de manguezal. Este trabalho teve como objetivo investigar a contaminação, a distribuição vertical e as possíveis fontes de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em solos de manguezal impactado pelo derramamento de petróleo na costa nordeste do Brasil que ocorreu em 2019, avaliando os fatores edáficos e geoquímicos que influenciam sua retenção e mobilidade; e determinar a concentração, a dinâmica e os padrões de distribuição de Elementos Terras Raras (ETRs) e metais pesados associados à dinâmica redox e à geoquímica do ferro nesses solos. No manguezal, foram coletados oito perfis de solo ao longo do curso do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil, seccionando-os em seis camadas. Utilizou-se abordagens analíticas integradas (cromatografia gasosa, espectrometria de massas, análises físicas, químicas e do solo e extração sequencial de Fe). Os resultados indicaram contaminação moderada por HPAs, com predomínio de compostos de alto peso molecular (HMW), vinculados a fontes pirogênicas e petrogênicas. A distribuição dos HPAs mostrou maior concentração nas camadas superficiais, influenciada por características edáficas como o teor de carbono orgânico total (COT) e a granulometria. Os ETRs e metais pesados apresentaram correlação com formas de ferro amorfas e sulfetos, evidenciando o papel da geoquímica do ferro na sua retenção e mobilidade. A alternância entre condições redox nos solos de manguezal, típica de ambientes com influência de marés, mostrou-se determinante para os processos de coprecipitação e liberação desses contaminantes. Este estudo contribui para o avanço do conhecimento sobre o funcionamento geoquímico de manguezais tropicais e seus riscos ambientais associados, oferecendo subsídios para ações de monitoramento, remediação e conservação desses ecossistemas.

Palavras-chave: HPAs. ETRs. Metais pesados. Contaminação. Monitoramento ambiental. Qualidade ambiental. Solos costeiros.

Organic and inorganic contaminants and influence of iron geochemistry in mangrove soils of the Ipojuca River estuary, NE Brazil

ABSTRACT

Mangroves provide valuable ecosystem services and perform essential ecological functions. However, they are increasingly threatened by anthropogenic pressures, particularly contamination from toxic compounds originating from urban, industrial, and port activities. In this context, some of the most relevant contaminants are Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Rare Earth Elements (REEs), and heavy metals, all of which exhibit significant geochemical dynamics in mangrove soils. This study aimed to assess the contamination, vertical distribution, and potential sources of PAHs in mangrove soils impacted by the oil spill that occurred along the northeastern coast of Brazil. It also sought to evaluate the soil and geochemical factors influencing their retention and mobility, as well as to analyze the presence, behavior, and distribution patterns of REEs and heavy metals associated with redox dynamics and iron geochemistry in these soils. Eight soil profiles were collected along the Ipojuca River estuary in Pernambuco, Brazil, and sectioned into six layers. Integrated analytical approaches were used, including gas chromatography, mass spectrometry, and physical, chemical, and sequential iron extraction analyses. The results indicated moderate PAH contamination, with a predominance of high molecular weight (HMW) compounds linked to both pyrogenic and petrogenic sources. The vertical distribution of PAHs showed higher concentrations in surface layers, influenced by edaphic characteristics such as total organic carbon (TOC) content and particle size. REEs and heavy metals were correlated with amorphous iron forms and sulfides, highlighting the role of iron geochemistry in their retention and mobility. The alternation between redox conditions in mangrove soils, typical of tidal environments, was crucial for the coprecipitation and release processes of these contaminants. This study contributes to advancing the understanding of geochemical processes in tropical mangroves and their associated environmental risks, providing a scientific basis for monitoring, remediation, and conservation strategies for these sensitive ecosystems.

Keywords: PAHs; REEs; Heavy metals; Contamination; Environmental monitoring; Environmental quality; Coastal soils.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Localização dos pontos e perfis coletados para amostragem de solo no manguezal do estuário do Rio Ipojuca, Pernambuco.....	29
Figura 2 -	Médias e desvio padrão (ng g ⁻¹) dos 16 HPAs prioritários em perfis de solos de manguezal, Pernambuco-Brasil.....	35
Figura 3 -	Concentrações totais (A) e porcentagem (B) do somatório de HPAs leves (Σ LMW) e HPAs pesados (Σ HMW) em ng g ⁻¹ em perfis de solos de manguezal, Pernambuco-Brasil.....	36
Figura 4 -	Concentrações totais do somatório de HPAs ng g ⁻¹ em três camadas ao longo de perfis de solos de manguezal, Pernambuco-Brasil.....	38
Figura 5 -	Razões diagnósticas de HPAs leves em três camadas ao longo de perfis de solos de manguezal, Pernambuco-Brasil.....	42
Figura 6 -	Razões diagnósticas de HPAs pesados em três camadas ao longo de perfis de solos de manguezal, Pernambuco-Brasil.....	43
Figura 7 -	Análise de Componentes Principais entre os HPAs individuais para solo de manguezal, Ipojuca-PE.....	45
Figura 8 -	Localização dos pontos coletados para amostragem de solo no manguezal do estuário do Rio Ipojuca, Pernambuco.....	58
Figura 9 -	Diagrama Eh-pH dos perfis de solo do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil. (adaptado de Brookins, 1988).....	64
Figura 10 -	Concentrações de LREEs e HREEs em profundidade de perfis de solo no manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.....	71
Figura 11 -	Distribuição de REEs normalizadas pelo PAAS (Post-Archean Australian Shale) em diferentes profundidades de perfis de solo no manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.....	73
Figura 12 -	Anomalia de Ce, anomalia de Eu e HREE/LREE em diferentes profundidades de perfis de solo no manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.....	74
Figura 13 -	Perfis de solo em profundidade mostrando o fracionamento de Fe e as mudanças pseudo-totais de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirita (PY).....	78
Figura 14 -	Localização dos pontos coletados para amostragem de solo no manguezal do estuário do Rio Ipojuca, Pernambuco.....	91

Figura 15 -	Teores médios de Mn em profundidade de acordo com o fracionamento de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirlita (PY).....	100
Figura 16 -	Teores médios de Zn em profundidade de acordo com o fracionamento de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirlita (PY).....	102
Figura 17 -	Teores médios de Pb em profundidade de acordo com o fracionamento de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirlita (PY).....	104
Figura 18 -	Teores médios de Cr em profundidade de acordo com o fracionamento de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirlita (PY).....	106
Figura 19 -	Teores médios de Cu em profundidade de acordo com o fracionamento de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirlita (PY).....	107
Figura 20 -	Teores médios de Ni em profundidade de acordo com o fracionamento de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirlita (PY).....	109
Figura 21 -	Teores médios de Cd em profundidade de acordo com o fracionamento de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirlita (PY).....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), padrões deuterados para quantificação e as respectivas massas moleculares dos íons.....	34
Tabela 2 -	Concentrações de HPAs leves (ng g ⁻¹) em perfis de solo do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.....	39
Tabela 3 -	Concentrações de HPAs pesados (ng g ⁻¹) em perfis de solo do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.....	41
Tabela 4 -	Propriedades físico-químicas em profundidade de perfis de solo do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.....	62
Tabela 5 -	Teores médios de REEs e desvio padrão para as amostras de solo ao longo dos perfis no manguezal estudado (n = 3).....	66
Tabela 6 -	Coeficiente de correlação de Spearman (r) entre as concentrações de REEs e atributos do solo em perfis do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.....	69
Tabela 7 -	Coeficiente de correlação de Spearman (r) entre as concentrações de REEs e Fe pseudo-total em perfis de solos do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.....	79
Tabela 8 -	Propriedades físico-químicas em profundidade de perfis de solo do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.....	93
Tabela 9 -	Teores médio de metais para as amostras de solo em profundidade ao longo dos perfis no manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.....	98
Tabela 10 -	Coeficiente de correlação de Spearman (r) entre as concentrações de metais e o fracionamento de Fe pseudo-total em perfis de solos do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.....	112

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO GERAL	14
1.1.	Hipóteses	15
1.2.	Objetivos	16
1.2.1.	<i>Objetivo Geral</i>	16
1.2.2.	<i>Objetivos Específicos</i>	16
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1.	Fatores edáficos que afetam a dinâmica de HPAs em solos de manguezal	17
2.2.	Elementos terras raras em solos de manguezal	18
2.3.	Importância da geoquímica de ferro na retenção de ETRs e metais pesados em solos de manguezal	19
2.4.	Caracterização do manguezal do estuário do Rio Ipojuca	20
	Referências Bibliográficas.....	22
3.	CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM MANGUEZAL APÓS DERRAMAMENTO DE ÓLEO NA COSTA BRASILEIRA	25
	Resumo.....	25
	Abstract	26
3.1.	Introdução	27
3.2.	Material e Métodos.....	28
3.2.1.	<i>Área de estudo e coletadas das amostras</i>	28
3.2.2.	<i>Análise granulométrica do solo</i>	30
3.2.3.	<i>Determinação do carbono orgânico total do solo</i>	31
3.2.4.	<i>Análises dos HPAs</i>	31
3.2.5.	<i>Análise exploratória dos dados</i>	34
3.3.	Resultados e Discussão	35
3.3.1.	<i>Concentrações médias de HPAs nos perfis</i>	35
3.3.2.	<i>Concentração de HPAs ao longo dos perfis</i>	37
3.3.3.	<i>Concentração individual dos HPAs e razões diagnósticas em profundidade</i>	39

3.3.4. <i>PCA e Correlação de Pearson</i>	44
3.4. Conclusões	46
Referências Bibliográficas	47
4. GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DE MANGUEZAL NO ESTUÁRIO DO RIO IPOJUCA, NE BRASIL	53
Resumo	53
Abstract	54
4.1. Introdução	55
4.2. Material e Métodos	57
4.2.1. <i>Área de estudo</i>	57
4.2.2. <i>Coletas das amostras</i>	57
4.2.3. <i>Análise granulométrica do solo</i>	58
4.2.4. <i>Determinação do carbono orgânico total do solo</i>	60
4.2.5. <i>Determinação dos REEs</i>	60
4.2.6. <i>Extração sequencial de ferro</i>	61
4.2.7. <i>Análise estatística</i>	62
4.3. Resultados e Discussão	62
4.3.1. <i>Propriedades físicas e químicas do solo</i>	62
4.3.2. <i>Distribuição de REEs nos perfis</i>	65
4.3.3. <i>Parâmetros característicos de REEs</i>	72
4.3.4. <i>Anomalias de Eu e Ce e fracionamento de LREE e HREE</i> ...	74
4.3.5. <i>Papel da geoquímica de Fe na disponibilidade REEs</i>	77
4.4. Conclusões	80
Referências Bibliográficas	81
5. DINÂMICA DE FE NA DISPONIBILIDADE METAIS EM SOLOS DE MANGUEZAL NO ESTUÁRIO DO RIO IPOJUCA, NE BRASIL	86
Resumo	86
Abstract	87
5.1. Introdução	88
5.2. Material e Métodos	89
5.2.1. <i>Área de estudo</i>	89
5.2.2. <i>Coletas</i>	90

5.2.3. <i>Análise granulométrica do solo</i>	91
5.2.4. <i>Determinação do carbono orgânico total do solo</i>	93
5.2.5. <i>Determinação dos metais pesados</i>	95
5.2.6. <i>Extração sequencial de Fe</i>	95
5.2.7. <i>Análises estatísticas</i>	96
5.3. Resultados e Discussão	96
5.4. Conclusões	113
Referências Bibliográficas	114
6. CONCLUSÃO GERAL	120
Apêndice A - Diagrama Eh-pH do solo	122
Apêndice B – Classe Textural do solo	123
Apêndice C - Porcentagem de LREEs e HREEs no solo	124

1. INTRODUÇÃO GERAL

Os manguezais são ecossistemas costeiros tropicais de elevada produtividade biológica, que desempenham funções ecológicas essenciais como a proteção da costa, o sequestro de carbono e o fornecimento de habitat para diversas espécies. Contudo, esses ambientes encontram-se crescentemente ameaçados por pressões antrópicas, em especial a contaminação por compostos tóxicos oriundos de atividades urbanas, industriais e portuárias. Entre os poluentes mais relevantes nesse contexto estão os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), os Elementos Terras Raras (ETRs) e os metais pesados, todos com importante dinâmica geoquímica associada aos solos de manguezal.

Os HPAs são compostos orgânicos persistentes resultantes, principalmente, da queima incompleta de matéria orgânica e derivados do petróleo. Caracterizam-se por sua baixa solubilidade em água, alta hidrofobicidade e toxicidade, o que favorece sua forte adsorção a sedimentos ricos em matéria orgânica, como os encontrados nos manguezais. O comportamento desses compostos é influenciado por fatores edáficos, como granulometria, teor de carbono orgânico total e condições redox, sendo sua degradação limitada em ambientes anóxicos, típicos de manguezal. Além disso, os HPAs representam uma preocupação global devido à sua bioacumulação, potencial mutagênico e carcinogênico, especialmente após eventos de contaminação acentuada, como o derramamento de óleo ocorrido na costa brasileira entre 2019 e 2020.

Paralelamente, os Elementos Terras Raras (ETRs), cada vez mais reconhecidos como poluentes emergentes, têm se tornado objeto de interesse por sua crescente introdução em ambientes naturais por meio de resíduos tecnológicos e industriais. Apesar de ocorrerem naturalmente em baixos teores, os ETRs, em ambientes impactados, podem ser utilizados como traçadores de processos diagenéticos e indicadores de contaminação antropogênica, sendo sua distribuição vertical nos solos controlada por variáveis como o pH, teor de matéria orgânica, minerais de ferro e condições redox.

Nesse contexto, a geoquímica do ferro assume papel central na dinâmica de ambos os grupos de contaminantes. Em solos de manguezal, a alternância entre condições oxidadas e reduzidas favorece processos de mobilização e imobilização de contaminantes, sendo o ferro

um mediador-chave. A formação de minerais como pirita e óxidos de ferro está relacionada à ciclagem de nutrientes, à formação de microambientes redox e à capacidade de retenção de compostos orgânicos e metálicos.

Apesar do avanço no conhecimento desses processos, muitas lacunas ainda persistem, especialmente em regiões tropicais como o Brasil. A complexidade desses ecossistemas e a diversidade de fontes e processos envolvidos na contaminação tornam essencial a realização de estudos integrados, que articulem análises geoquímicas e ambientais. A presente tese se propõe a contribuir para esse avanço, investigando os impactos do derramamento de petróleo na composição e distribuição dos HPAs em solos de manguezal no estuário do Rio Ipojuca, Pernambuco, além de discutir as implicações geoquímicas associadas ao Fe na retenção de ETRs e metais pesados em solos de manguezal.

1.1. Hipóteses

Há contaminação por HPAs nos solos do manguezal do estuário do Rio Ipojuca em decorrência do derramamento de petróleo ocorrido na costa nordestina brasileira entre 2019 e 2020;

A concentração e a distribuição vertical dos HPAs no solo são influenciadas pelo teor de carbono orgânico total (COT) e pela granulometria, permitindo a identificação de padrões de distribuição espacial e vertical desses contaminantes nos perfis de solo

Os Elementos Terras Raras (ETRs) apresentam padrões de distribuição vertical e espacial nos solos de manguezal influenciados por fatores edáficos, como a granulometria, o teor de matéria orgânica e as condições redox.

Há enriquecimento de ETRs em determinados pontos do manguezal, decorrentes de fontes antrópicas, como efluentes urbanos, industriais e atividades portuárias.

A retenção e distribuição de ETRs e metais pesados ao longo do perfil está associada à dinâmica redox e aos minerais de ferro, como óxihidróxidos e sulfetos, os quais determinam se o manguezal funcionará como fonte ou sumidouro destes elementos.

1.2. Objetivos

1.2.1. *Objetivo Geral*

Investigar a contaminação, a distribuição vertical e as possíveis fontes de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em solos de manguezal impactado pelo derramamento de petróleo na costa nordeste do Brasil, avaliando os fatores edáficos e geoquímicos que influenciam sua retenção e mobilidade, bem como analisar a presença, a dinâmica e os padrões de distribuição de Elementos Terras Raras (ETRs) e metais pesados associados à dinâmica redox e à geoquímica do ferro nesses solos.

1.2.2. *Objetivos Específicos*

- Quantificar os 16 HPAs prioritários, conforme definidos pela USEPA, em diferentes profundidades de perfis de solo de manguezal no estuário do Rio Ipojuca – PE, Brasil.
- Avaliar a distribuição vertical dos HPAs nos perfis de solo, identificando padrões de acúmulo entre compostos de alto e baixo peso molecular.
- Aplicar razões diagnósticas para inferir as possíveis fontes dos HPAs (pirogênica ou petrogênica), relacionando-as ao histórico de impacto antrópico, especialmente ao derramamento de petróleo ocorrido em 2019.
- Investigar as correlações entre a presença de HPAs e atributos edáficos, como carbono orgânico total e granulometria.
- Determinar os teores e padrões de distribuição de Elementos Terras Raras (ETRs) nos solos de manguezal, diferenciando a contribuição de LREEs e HREEs ao longo dos perfis.
- Avaliar o papel da geoquímica do ferro na retenção, mobilidade e coprecipitação de ETRs e metais pesados, considerando os processos redox típicos de ambientes de manguezal.
- Determinar os teores de metais pesados associados a diferentes formas de Fe em profundidade nos perfis.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fatores edáficos que afetam a dinâmica de HPAs em solos de manguezal

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos persistentes formados pela combinação de dois ou mais anéis aromáticos condensados, resultantes principalmente da combustão incompleta de matéria orgânica e derivados de petróleo. Apresentam forte lipofilicidade e baixa solubilidade em água, o que favorece sua adsorção em sedimentos orgânicos, típicos de solos de manguezal.

Os HPAS pertencem a um grupo de poluentes orgânicos persistentes (POPs) amplamente monitorado em diversas matrizes ambientais devido seu alto risco ecológico (HUANG et al., 2021; WANG et al., 2015). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), classificou 16 HPAs como poluentes prioritários, pois a entrada desses compostos no ambiente é bastante preocupante devido sua alta toxicidade, mutagênese, efeitos cancerígenos e bioacumulação (ALMEIDA et al., 2018; GARCIA; MARTINS, 2021).

Robin e Marchand (2022) apresentaram uma revisão que aponta a falta de compreensão completa sobre a dinâmica dos HPAs em manguezais com lacunas do conhecimento do sobre sua transferência, acumulação e degradação nesses ecossistemas. A elevada taxa de sedimentação nos manguezais, promove a deposição e retenção de HPAs transportados por via atmosférica, fluvial ou marítima. Os sedimentos mais finos (silte e argila), aumentam a capacidade de adsorção destes compostos. Os compostos de alto peso molecular (High Molecular Weight – HMW), por sua maior hidrofobicidade, tendem a ser mais adsorvidos que os de baixo peso molecular (Low Molecular Weight – LMW).

Os solos de manguezal por serem geralmente ricos carbono orgânico total, contribuem para a forte adsorção de HPAs, porém, a correlação entre matéria orgânica e concentração de HPAs nem sempre é direta, sendo influenciada também pela natureza da matéria orgânica e pela intensidade da carga de poluentes (ALONGI, 2014; GARCIA; MARTINS, 2021; ZHANG et al., 2014).

Devido as condições anóxicas comumente encontradas em solos de manguezais, há redução nos processos de oxidação dos HPAs, favorecendo sua persistência. A mineralização da matéria orgânica é dominada pela redução de sulfato e ferro, processos que não são eficazes na degradação de compostos aromáticos complexos (KRISTENSEN et al., 2017). Além disso,

a densa copa das árvores limita a fotodegradação superficial dos HPAs (ROBIN ; MARCHAND, 2022).

Assim, a presença e o comportamento dos HPAs em solos de manguezal representam um desafio significativo para a ciência ambiental contemporânea, dada a complexidade desses ecossistemas e a toxicidade desses compostos. Os manguezais atuam como sumidouros naturais de HPAs devido à sua alta produtividade primária, elevada taxa de sedimentação e abundância de matéria orgânica. No entanto, essas mesmas características que favorecem a retenção de contaminantes também dificultam sua degradação, especialmente em condições anóxicas, salinas e de baixa biodisponibilidade. Ainda, com base na literatura atual, evidencia-se que a dinâmica dos HPAs nos manguezais ainda carece de compreensão plena, por isso estudos nesta linha de pesquisa contribuem para preencher lacunas existentes.

2.2. Elementos terras raras em solos de manguezal

Os elementos terras raras (ETRs), compreendem um conjunto de 15 elementos constituídos pela família dos lantanídeos acrescido do escândio (Sc) e o ítrio (Y), são ainda divididos em REEs leves - LREE “light rare earth elements” (lantânio - La, cério - Ce, praseodímio - Pr, neodímio - Nd, promécio - Pm, samário - Sm e euroípio - Eu) e REEs pesados - HREEs “heavy rare earth elements” (gadolínio - Ga, tárbio - Tb, disprósio - Dy, hólvio - Ho, érbio - Er, túlio - Tm, itérbio - Yb, lutécio - Lu e ítrio - Y). Em ambientes aquáticos são amplamente conhecidos como poluentes emergentes, pois são elementos usados em produtos de alta tecnologia, por isso espera-se que nesses ambientes sua vasta ocorrência não seja natural. Em decorrência das propriedades físico-químicas semelhantes, os ETRs em manguezais são avaliados como indicadores e traçadores de processos biogeoquímicos e na avaliação da contaminação antropogênica (ALHASSAN; ALJAHDALI, 2021; MANDAL et al., 2019; SAPPAL et al., 2014; SILVA et al., 2018)

A pesquisa dos últimos anos sobre os ETRs em solos e sedimentos de manguezais tem revelado padrões de distribuição e enriquecimento. Os LREEs, geralmente representam a maior porcentagem nos solos, apresentando correlação significativa com Al e Fe, indicando que óxidos-alumino-hidróxidos são importantes fases de retenção nos sedimentos. Em perfis de solo de manguezais a concentração de ETRs está correlacionada à remobilização diagenética de Fe e Mn abaixo da superfície, com fração orgânica e condições redox influenciando sua distribuição vertical (DANG et al., 2021).

Portanto, os sedimentos tem papel importante como transportadores e como as fontes potenciais de REEs em manguezais. Nesses ambientes, os estudos de abundância, composição e padrões de distribuição desses elementos associados a dinâmica dos constituintes que os regulam são úteis e importantes para compreender a origem dos elementos que chegam aos manguezais. Além disso, compreender os mecanismos envolvidos em sua liberação, coprecipitação e/ou adsorção permite identificar alterações importantes ocorridas nesses locais, como impactos antrópicos significativos (FREITAS et al., 2021; SAPPAL et al., 2014).

Dessa forma, os manguezais desempenham papel vital como depósitos e fontes dinâmicas de ETRs, sendo que sua mobilidade no solo está associada a condições redox, pH, granulometria, matéria orgânica e sulfetos. Em manguezais impactados, há enriquecimento por fontes antropogênicas, elevando os riscos ecológicos. Mas, apesar dos avanços recentes, o estudo dos ETRs em manguezais ainda é marcado por importantes lacunas conceituais e metodológicas (ALHASSAN; ALJAHDALI, 2021; FREITAS et al., 2021; MANDAL et al., 2019). As perspectivas futuras apontam para uma abordagem mais interdisciplinar, com integração de geoquímica, ecotoxicologia e biologia vegetal. Assim, investigações focadas em regiões tropicais menos exploradas, como o Brasil, têm grande potencial para contribuir com a ciência e a gestão ambiental dos manguezais frente à crescente pressão industrial.

2.3. Importância da geoquímica de ferro na retenção de ETRs e metais pesados em solos de manguezal

Os solos de manguezal, localizados na interface entre os ambientes terrestre e marinho, estão sujeitos a condições hidrodinâmicas específicas, como a influência direta das marés, saturação hídrica e presença abundante de matéria orgânica. Essas condições conferem a esses solos características físico-químicas únicas, nas quais os elementos ferro (Fe) e enxofre (S) exercem um papel geoquímico central. Dentre esses, a dinâmica do ferro destaca-se como um processo essencial para a formação, funcionamento e classificação desses solos (KOKA et al., 2025; RAHMAN et al., 2024; YADAV et al., 2023).

A geoquímica do ferro nos manguezais está profundamente relacionada aos processos redox que ocorrem de forma contínua no solo em virtude das flutuações da maré e da sazonalidade climática. Em ambientes anóxicos, comuns nesses solos, o ferro ocorre predominantemente na forma reduzida (Fe^{2+}), móvel e pode se redistribuir no perfil, resultado da redução microbiana dos óxidos de Fe^{3+} , processo favorecido pela alta disponibilidade de

matéria orgânica e pelas baixas concentrações de oxigênio (CASTRO et al., 2022; FERREIRA et al. 2007; FREITAS et al., 2021; QUEIRÓZ et al., 2018).

Outro aspecto fundamental é a interação do ferro com o enxofre, especialmente no contexto da redução bacteriana do sulfato (RBS), que é o principal processo respiratório nos solos de manguezal. Nessa via metabólica, o sulfato é reduzido a sulfeto, o qual reage com o ferro disponível no solo para formar minerais de sulfetos de ferro, mais comumente a pirita (FeS_2), estes minerais são componentes-chave por atuarem como sumidouros de metais e também de ETRs. A oxidação desses sulfetos de ferro quando há entrada de oxigênio permite a reoxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} , resultando na precipitação de óxidos de ferro como ferridrita, lepidocrocita e goetita. Esses minerais participam da formação de microambientes redox e da estruturação físico-química do solo, além de influenciar diretamente a biodisponibilidade de nutrientes e metais pesados (FERREIRA et al. 2007; QUEIRÓZ et al., 2018; 2021).

Entretanto, essa capacidade de retenção depende da estabilidade das fases de ferro, que pode ser comprometida por alterações nas condições ambientais, como mudanças na salinidade, seca prolongada, aumento da temperatura ou exposição ao ar (oxidante). Em tais condições, pode ocorrer a dissolução dos sulfetos e a liberação dos metais previamente retidos, transformando os manguezais de sumidouros em potenciais fontes de contaminação (HUANG et al., 2024).

Portanto, a geoquímica do ferro em solos de manguezal não só influencia a formação e a estabilidade de minerais específicos, mas também está intimamente ligada à ciclagem de nutrientes, à retenção e mobilização de contaminantes, principalmente metais pesados e à definição da capacidade dos solos em sustentar as funções ecológicas do ecossistema.

2.4. Caracterização do manguezal do estuário do Rio Ipojuca

No estado de Pernambuco, o manguezal do Rio Ipojuca, localizado na região do estuário do Rio Ipojuca e Maracaípe, representa um dos remanescentes mais relevantes do litoral sul, embora esteja sob crescente pressão antrópica. Apresenta sinais evidentes de degradação ambiental. Estudos realizados por Nova et al. (2016) indicam que a expansão urbana desordenada, o turismo intensivo e a aquicultura têm contribuído para a fragmentação da vegetação, alterações na qualidade da água e contaminação dos solos por metais pesados. A presença de resíduos sólidos e efluentes domésticos compromete a saúde do ecossistema, reduzindo sua capacidade de regeneração natural.

Segundo o Plano de Ação Nacional para a Conservação das Espécies Ameaçadas do Ecossistema Manguezal (ICMBio, 2022), o manguezal do Rio Ipojuca é considerado uma área prioritária para ações de conservação, devido à sua importância ecológica e ao risco de perda de biodiversidade. A ausência de políticas públicas eficazes e a baixa fiscalização ambiental agravam o cenário de vulnerabilidade.

A vegetação do manguezal do Rio Ipojuca é composta por espécies típicas adaptadas às condições salinas e hidromórficas dos solos. As principais espécies encontradas incluem: *Rhizophora mangle* (mangue-vermelho), reconhecida por suas raízes-escora e tolerância à salinidade elevada; *Laguncularia racemosa* (mangue-branco), comum em áreas de transição entre mangue e restinga; *Avicennia schaueriana* (mangue-preto), apresenta pneumatóforos e é resistente à variação de salinidade; e *Conocarpus erectus* (buttonwood), espécie associada a áreas de borda do manguezal (ICMBio, 2022; NOVA et al., 2016).

O manguezal do Rio Ipojuca está inserido em um sistema estuarino, onde ocorre a interação entre águas doces do rio e águas salgadas do oceano. A geomorfologia local é marcada por planícies de maré e canais de maré que favorecem a deposição de matéria orgânica; presença de sedimentos arenosos e argilosos, com variações granulométricas influenciadas pelas marés e solos hidromórficos, ricos em matéria orgânica e com baixa oxigenação, típicos de ambientes de manguezal (ICMBio, 2018, 2022; SRH, 2010).

A região do entorno do manguezal do Rio Ipojuca é marcada por diversas atividades econômicas que impactam diretamente o ecossistema, sendo elas o turismo, a criação de camarão em viveiros próximos, a expansão imobiliária, onde o crescimento urbano desordenado tem promovido a ocupação de áreas de preservação permanente, comprometendo a integridade do ecossistema; e as atividades portuárias que já foi responsável pelo desmatamento de parte do mangue (ICMBio, 2018; SRH, 2010).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHASSAN, A. B.; ALJAHDALI, M. O. Fractionation and Distribution of Rare Earth Elements in Marine Sediment and Bioavailability in Avicennia marina in Central Red Sea Mangrove Ecosystems. **Plants**, v. 10, n. 6, 2021. <https://doi.org/10.3390/plants10061233>

ALONGI, D. Carbon cycling and storage in mangrove forests. **Annual Review of Marine Science**, v. 6, n.1, 195–219p, 2014. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010213-135020>

ALMEIDA, M.; NASCIMENTO, D.V.; MAFALDA, P.O.; PATIRE, V.F.; ALBERGARIABARBOSA, A. C. R. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 137, 399-407p, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.040>

CASTRO, E.; PINEDO, J.; MARRUGO, J.; LÉON, I. Retention and vertical distribution of heavy metals in mangrove sediments of the protected area swamp of Mallorquin, Colombian Caribbean. **Regional Studies in Marine Science**, v. 49, 102072, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.102072>

DANG, D. H.; WANG, W.; EVANS, R. Rare Earth Element Accumulation and Fractionation in a Lake Ecosystem Impacted by Past Uranium Mining. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 81; 589-599p, 2021.
<https://doi.org/10.1007/s00244-021-00866-8>

FERREIRA, T.O.; OTERO, X.L.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. **Geoderma**, v. 142, 36–46p, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.07.010>

FREITAS, T. O. P. de; PEDREIRA, R. M. A.; HATJE, V. Distribution and fractionation of rare earth elements in sediments and mangrove soil profiles across an estuarine gradient. **Chemosphere**, v. 264, 128431, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128431>

GARCIA, M. R.; MARTINS, C. C. A systematic evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in South Atlantic subtropical mangrove wetlands under a coastal zone development scenario. **Journal of Environmental Management**, v. 277, 111421, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111421>

HUANG, Q.; ZHU, Y.; WU, F.; ZHANG, Y. Parent and alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove wetlands across Taiwan Strait, China: Characteristics, sources and ecological risk assessment. **Chemosphere**, v. 265, 129168, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129168>

HUANG, Z.; WANG, Y.; GUO, F.; OUYANG, X.; ZHU, Z.; ZHANG, Y., Mangrove soil carbon stocks varied significantly across community compositions and environmental gradients in the largest mangrove wetland reserve, China. **Regional Environmental Change**, v. 24, n. 140, 2024. <https://doi.org/10.1007/s10113-024-02307-3>

ICMBio – Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. **Atlas dos Manguezais do Brasil, Brasília.** 2018, 176 p.

ICMBio – Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. **Plano de Ação Nacional para a Conservação das Espécies Ameaçadas do Ecossistema Manguezal.** 2022.

KOKA, E. G.; MASAO, C. A.; LIMBU, S. M.; KILAWE, C. J.; NOBERT, J.; PAULINE, N. M.; PERFECT, J.; MABHUYE, E. B. A systematic review on distribution, sources and impacts of heavy metals in mangrove ecosystems. **Marine Pollution Bulletin**, v. 213, 117666, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2025.117666>

KRISTENSEN, E.; CONNOLLY, R. M.; OTERO, X. L.; MARCHAND, C., FERREIRA, T. O.; RIVERA-MONROY, V. H. Biogeochemical cycles: Global approaches and perspectives. In RIVERA-MONROY, V. H.; LEE, S. Y.; KRISTENSEN, E.; TWILLEY, R. R. (Eds.), **Mangrove Ecosystems: A Global Biogeographic Perspective** (163–209p). Springer International Publishing, 2017.

MANDAL, S. K.; RAY, R.; GONZÁLEZ, A. G.; MAVROMATIS, V.; POKROVSKY, O. S.; JANA, T. K. State of rare earth elements in the sediment and their bioaccumulation by mangroves: A case study in pristine islands of Indian Sundarban. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 9, 9146–9160p, 2019.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-04222-1>

NOVA, F. V. P.; COELHO, M. P.; TORRRES, M. F. A. Relação das espécies arbóreas do ecossistema manguezal com os padrões físico-químicos de solo: estuário do Rio Macaípe, Ipojuca – PE. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 10, n. 1, 2016.
<https://doi.org/10.18316/1981-8858.16.25>

QUEIROZ, H. M.; NÓBREGA, G. N.; FERREIRA, T. O.; ALMEIDA, L. S.; ROMERO, T. B.; SANTAELLA, S. T.; BERNADINO, A. F.; OTERO, X. L. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? **Science of the Total Environment**, v. 637–638, 498–506p. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370>

QUEIRÓZ, H. M.; YING, S. C.; BERNARDINO, A. F.; BARCELLOS, D.; NÓBREGA, G. N.; OTERO, X. L.; FERREIRA, T. O. Role of Fe dynamic in release of metals at Rio Doce estuary: Unfolding of a mining disaster. **Marine Pollution Bulletin**, v. 166, 112267, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112267>

RAHMAN, S.U.; HAN, J.-C.; ZHOU, Y.; AHMAD, M.; LI, B.; WANG, Y.; HUANG, Y.; YASIN, G.; ANSARI, M. J.; SAEED, M. Adaptation and remediation strategies of mangroves against heavy metal contamination in global coastal ecosystems: A review. **Journal of Cleaner Production**. v. 140868, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140868>

ROBIN, S. L.; MARCHAND, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mangrove ecosystems: A review. **Environmental Pollution**, v. 311, 119959, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119959>

SAPPAL, S. M.; RAMANATHAN, A. L.; RANJAN, R. K.; SINGH, G.; KUMAR, A. Rare earth elements as biogeochemical indicators in mangrove ecosystems (Pichavaram, Tamilnadu, India). **Journal of Sedimentary Research**, v. 84, 781–791, 2014.
<https://doi.org/10.2110/JSR.2014.63>

SILVA, Y. J. A. B. da; NASCIMENTO, C. W. A. do; SILVA, Y. J. A. B. da; AMORIM, F. F.; CANTALICE, J. R. B.; SINGH, V. P.; COLLINS, A. L. Bed and suspended sediment-associated rare earth element concentrations and fluxes in a polluted Brazilian river system. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, 34426-34437p; 2018.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3357-4>

WANG, X.; YUAN, K.; YANG, L.; LIN, L.; TAM, N. F. Y.; CHEN, B.; LUAN, T. Characterizing the parent and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments of Hong Kong. **Marine Pollution Bulletin**, v.98, n. 1-2, 335-340p, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.033>

YADAV, K.K.; GUPTA, N.; PRASAD, S.; MALAV, L.C.; BHUTTO, J.K.; AHMAD, A.; GACEM, A.; JEON, B.-H.; FALLATAH, A. M.; ASGHAR, B. H. An eco-sustainable approach towards heavy metals remediation by mangroves from the coastal environment: a critical review. **Marine Pollution Bulletin**. v. 188, 114569, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114569>

ZHANG, J.; CAI, L.; YUAN, D.; CHEN, M. Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in Mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v.49, 479-486p, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.02.030>

3. CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM MANGUEZAL APÓS DERRAMAMENTO DE ÓLEO NA COSTA BRASILEIRA

Resumo

Os manguezais são ecossistemas vulneráveis à contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), principalmente por estarem constantemente sujeitos a derramamentos acidentais de óleo. Este estudo avaliou a contaminação por HPAs em solos do manguezal do estuário do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil, após o derramamento de petróleo bruto ocorrido entre 2019 e 2020 na costa brasileira. Foram realizadas coletas de solo em oito perfis ao longo do estuário, em três profundidades (0-10 cm, 25-35 cm, 50-60 cm), analisando os 16 HPAs prioritários nas amostras por cromatografia gasosa. Os resultados revelaram contaminação moderada em grande parte dos pontos, com concentrações médias variando de 77,95 a 918,52 ng g⁻¹, e dois perfis com níveis de contaminação elevados. A maior parte dos HPAs detectados foi de alto peso molecular (HMW), indicando predominância de fontes antrópicas, como atividades portuárias, urbanas e agrícolas. As razões diagnósticas utilizadas apontaram principalmente para fontes pirogênicas como origem dos HPAs, porém com contribuição petrogênica evidente em alguns pontos, corroborando a hipótese de impacto direto do derramamento de óleo. A análise de componentes principais (PCA) e correlações de Pearson evidenciaram agrupamentos de HPAs com origens semelhantes e a influência de características do solo, como o teor de argila e o carbono orgânico total. Os dados indicam a necessidade de monitoramento contínuo e ações de remediação nesse manguezal.

Palavras-chave: HPAs. Contaminação por petróleo. Qualidade ambiental. Cromatografia gasosa. Solos costeiros.

CONCENTRATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN MANGROVES AFTER AN OIL SPILL ON THE BRAZILIAN COAST

Abstract

Mangroves are ecosystems vulnerable to contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), mainly due to their constant exposure to accidental oil spills. This study evaluated PAH contamination in soils from the mangrove of the Ipojuca River estuary, Pernambuco, Brazil, following the crude oil spill that occurred between 2019 and 2020 along the Brazilian coast. Soil samples were collected from eight profiles along the estuary at three depths (0–10 cm, 25–35 cm, and 50–60 cm), analyzing the 16 priority PAHs using gas chromatography. The results revealed moderate contamination in most sampling points, with average concentrations ranging from 77.95 to 918.52 ng g⁻¹, and two profiles exhibiting high contamination levels. Most of the PAHs detected were of high molecular weight (HMW), indicating a predominance of anthropogenic sources such as port, urban, and agricultural activities. Diagnostic ratios mainly pointed to pyrogenic sources for the PAHs, although petrogenic contributions were evident in some profiles, supporting the hypothesis of direct impact from the oil spill. Principal Component Analysis (PCA) and Pearson correlation showed groupings of PAHs with similar origins and highlighted the influence of soil properties such as clay content and total organic carbon. The findings underscore the need for continuous monitoring and remediation efforts in this mangrove ecosystem.

Keywords: HPAs. PAHs. Oil contamination. Environmental quality. Gas chromatography. Coastal soils.

3.1. Introdução

Os manguezais são considerados ecossistemas vulneráveis à contaminação crônica por hidrocarbonetos de petróleo devido à baixa taxa de recuperação desses compostos e lenta degradação dessas moléculas, especialmente os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (DUKE, 2016). Além disso, por estarem próximos ao mar, os manguezais estão constantemente sujeitos a derramamentos accidentais de óleo e à contaminação oriunda da descarga de água doce da bacia de drenagem (ARAÚJO et al., 2020; GARCIA; MARTINS, 2021; HUANG et al., 2021).

Os HPAs pertencem a um grupo de poluentes orgânicos persistentes (POPs) amplamente monitorado em diversas matrizes ambientais devido seu alto risco ecológico (HUANG et al., 2021; WANG et al., 2015). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), classificou 16 HPAs como poluentes prioritários, pois, a entrada desses compostos no ambiente é bastante preocupante devido sua alta toxicidade, mutagênese, efeitos cancerígenos e bioacumulação (ALMEIDA et al., 2018; GARCIA; MARTINS, 2021).

Solos e sedimentos atuam tanto como um sumidouro eficaz quanto como uma fonte de HPAs, uma vez que essas moléculas se associam às partículas minerais devido à sua natureza hidrofóbica e por estas partículas apresentarem maior superfície de contato em relação à água. Por isso, solos de manguezais têm sido avaliados em diversas regiões do mundo com o objetivo de detectar e quantificar a presença de HPAs e identificar a possível origem da contaminação (DUKE, 2016). Muitos manguezais foram relatados como sendo fortemente contaminados vários locais, por exemplo, na China (HUANG et al., 2021; SUN et al., 2018), na Coréia (YIM et al., 2014), na Índia (BALU et al., 2020) e na Nigéria (ESSIEN et al., 2011).

No Brasil, os estudos a respeito da contaminação por HPAs são escassos, mas têm demonstrado que alguns dos manguezais avaliados apresentaram moderada contaminação, como no Rio Grande do Norte, Alagoas e Rio de Janeiro (ARAÚJO et al., 2020) e no Paraná (GARCIA e MARTINS, 2021); à alta contaminação, como no Rio de Janeiro (MACIEL-SOUZA et al., 2006) e no Ceará (CAVALCANTE et al., 2009).

Mais recentemente, o Brasil foi atingido por um derrame de óleo bruto entre agosto de 2019 a janeiro de 2020, atingindo os nove estados do Nordeste mais os estados do Espírito Santo e Rio de Janeiro, considerado o maior desastre ambiental com material petrolífero registrado do país. E, embora mais de 5 mil toneladas de resíduos tenham sido retiradas de praias, mangues e recifes logo após o ocorrido, parte do óleo pode ter ficado retido em áreas

costeiras associados ao solo e sedimentos (BRUM; CAMPOS-SILVA; OLIVEIRA, 2020; IBAMA, 2020; LOURENÇO et al., 2020), aumentando a possibilidade de contaminação por HPAs nessas áreas.

Como a alarmante taxa de urbanização e industrialização de litorais tropicais é uma ameaça aos manguezais e pode ser as grandes responsáveis nas entradas de HPAs nesses ecossistemas, a compreensão da dinâmica desses contaminantes tem sido uma peça-chave à medida que se tornaram uma preocupação ambiental mundial. Principalmente, nos manguezais que são ambientes altamente dinâmicos onde a flutuação diária de parâmetros físico-químicos, a heterogeneidade do solo e a reatividade biogeoquímica tornam muito difícil prever a distribuição de HPAs. Por isso, a identificação e quantificação de HPAs em manguezais impactados são pontos essenciais para o estudo da contaminação, disponibilidade e ações futuras de remediação e decisões políticas, como áreas a serem protegidas. Além disso, a coleta massiva desses dados também pode ajudar a fazer comparações nas concentrações de HPAs no espaço e no tempo (BILLAH et al., 2022; ROBIM; MARCHAND, 2022).

Sendo assim, o presente trabalho tem por objetivo identificar e quantificar os 16 HPAs prioritários após o derramamento de petróleo na costa litorânea do nordeste brasileiro, avaliando a contaminação e possível origem desses compostos no manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco – Brasil.

3.2. Material e Métodos

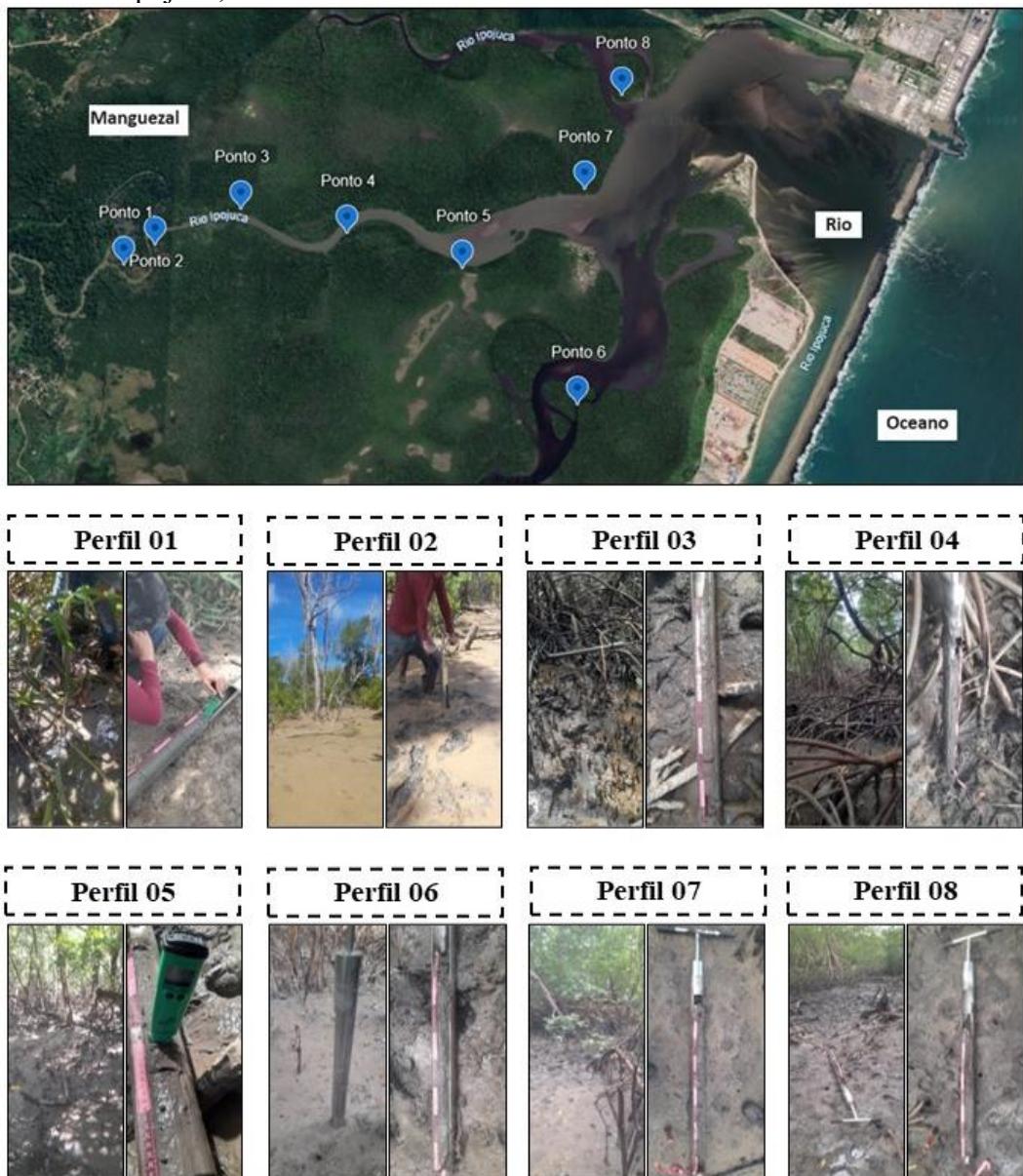
3.2.1. Área de estudo e coleta das amostras

A área de estudo foi o manguezal do estuário do Rio Ipojuca, o qual possui uma das bacias hidrográficas mais importantes para o Estado de Pernambuco em valores econômicos, ambientais e sociais, além de estar em alto risco de degradação e poluição. O estuário desse rio também já sofreu com intervenções portuárias que supriram grande parte do manguezal e modificaram completamente a dinâmica costeira e o regime das marés (ICMBio, 2018; SRH, 2010). Além disso, esse foi um dos locais atingidos pelo derrame de óleo que ocorreu na costa nordestina entre 2019 e 2020, resultando em aumento na possibilidade de contaminação por HPAs nessa área.

No manguezal, foram selecionados oito pontos para a coleta das amostras de solo ao longo do curso do rio com uma distância de aproximadamente 10 m da margem para evitar a área de maior flutuação das marés e locais mais encharcados (Figura 1). Em cada ponto, coletou-se um perfil de solo com auxílio de um trado Napoleão, seccionando-o em três

camadas: 0-10, 25-35 e 50-60 cm. As amostras coletadas foram colocadas em recipientes de vidro, acondicionadas em caixa térmica e mantidas sob refrigeração. No laboratório, as amostras de solo foram acondicionadas em placas de Petri de vidro e mantidas congeladas a $\leq -4^{\circ}\text{C}$ até a secagem em liofilizador (CHRIST modelo ALPHA 1-4 LDplus,) em uma temperatura de -33°C e pressão de 0,28 mbar.

Figura 1. Localização dos pontos e perfis coletados para amostragem de solo no manguezal do estuário do Rio Ipojuca, Pernambuco.



3.2.2. Análise granulométrica do solo

Antes da análise granulométrica, foram realizadas nas amostras de solo sucessivas lavagens com etanol a 60% para eliminação dos sais e oxidação da matéria orgânica com solução de peróxido de hidrogênio a 15%. A determinação das frações granulométricas do solo seguiu a metodologia desenvolvida por Almeida (2008), denominada de método da micropipeta. Em um tubo de plástico com capacidade de 50 mL foi pesado 4 g de terra fina seca em estufa (TFSE) a 105 °C e adicionado 40 mL de solução dispersante (4 g L⁻¹ de NaOH + 10 g L⁻¹ de hexametafosfato de sódio). Agitou-se em mesa agitadora horizontal a 120 rpm durante 16 h.

Em seguida, os tubos foram deixados em repouso por 2 h em temperatura ambiente (~ 23 °C). Logo após, completou-se o volume para 50 mL com água destilada e agitou-se com bastão de vidro para homogeneização da suspensão de solo. No exato momento após agitação, iniciou a contagem do tempo para sedimentação das partículas. O cálculo deste tempo para que partículas maiores de 2 µm sedimentem a uma profundidade de 5,0 cm foi obtido conforme a lei de Stokes por meio da equação abaixo:

$$t = (18 \eta_s h) / g (\rho_p - \rho_l) X^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde,

t = tempo (s) que determina o momento da coleta fração argila a uma determinada temperatura; g = aceleração da gravidade (cm s⁻²);

η_s = viscosidade da solução em função da temperatura (g cm s⁻¹);

h = profundidade da coleta (cm);

ρ_p = densidade da partícula (g cm⁻³);

ρ_l = densidade da solução (g cm⁻³);

X = diâmetro da partícula (cm).

Logo após, coletou-se com uma pipeta automática uma alíquota de 5,0 mL da suspensão a uma profundidade de 5 cm e transferiu-se para béquer. A amostra foi então levada para estufa a 105 °C por 24 h para obter a massa da argila juntamente com a massa do dispersante. Preparou-se também uma prova em branco, adotando-se os mesmos procedimentos, sem a adição da amostra de solo. O conteúdo da fração argila foi calculado pela equação abaixo:

$$\% \text{ Argila} = [(V_t / V_p) \times ((M_a - M_b) / M_{TFSE})] \times 100$$

(Eq. 2)

Onde,

% Argila = conteúdo da fração argila (%);

V_t = volume total (50 mL);

V_p = volume pipetado em 5,0 mL;

M_a = massa seca (g) a 105 °C de argila em 5,0 mL da suspensão;

M_b = massa seca (g) a 105 °C da prova em branco em 5,0 mL da suspensão;

M_{TFSE} = massa seca de solo seco em estufa pesada inicialmente (4 g).

Em seguida, a fração areia foi calculada pela Eq. 3, sendo determinada após peneiramento de aço inoxidável em malha de 53 µm de abertura. A fração silte foi então calculada pela diferença de entre o total de partículas na TFSE e a soma das frações areia e argila.

$$\text{Areia (\%)} = [(\text{massa de areia peneirada (g) e seca a } 105^{\circ}\text{C} / \text{massa de TFSE inicial (g)}) \times 100]$$

(Eq. 3)

3.2.3. Determinação do carbono orgânico total do solo

Antes de determinar o carbono orgânico total do solo (COT) foi realizada a remoção do carbono inorgânico usando 1 mol L⁻¹ de HCl. O COT foi então determinado usando um analisador elementar (LECO 144 SE-DR).

3.2.4. Análises dos HPAs

- Materiais e solventes utilizados

Os solventes, reagentes e padrões utilizados foram de alto grau de pureza, propiciando qualidade e confiabilidade aos resultados obtidos. O cobre em pó PA (Synth, São Paulo - SP, Brasil) foi utilizado para remoção de compostos sulfurados. Diclorometano e metanol grau HPLC (Merck, KgaA, Darmstadt, Alemanha) foram utilizados no processo de extração dos compostos orgânicos das amostras de solo. Sílica gel (Merck, KgaA, Darmstadt, Alemanha) e alumina (Macherey-Nagel, Duren, Alemanha) foram utilizadas no processo de fracionamento dos compostos orgânicos das amostras de solo.

Para avaliar a eficiência da extração dos HPAs foi utilizado o padrão p-terfenil-d₁₄ (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) e para a quantificação foi utilizada uma solução estoque

contendo acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno e pireno, da Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA. Como padrão interno, foi utilizada uma mistura de padrões contendo acenafteno-d₁₀, criseno-d₁₂, naftaleno-d₈, perileno-d₁₂ e fenantreno-d₁₀ (AccuStandard, New Haven, Ct, USA).

- Extração

Primeiramente foi realizada a ativação do cobre que é usado na extração dos HPAs, para isso foi adicionado em bêquer 1 g de cobre em pó em 2,5 mL de ácido clorídrico (HCl), ativado em banho ultrassônico por 15 minutos a 30 °C. Em seguida, o sobrenadante foi descartado com o auxílio de uma pipeta Pasteur de vidro. Este procedimento foi realizado por mais três vezes, substituindo o HCl por: 1-metanol, 2-metanol:diclorometano (1:1 v/v) e 3-diclorometano.

A extração dos HPAs seguiu a metodologia adaptada por Rau et al. (2013) e descrita em Moreira (2023). Em um tubo de centrífuga de vidro foram colocados 5,0 g de solo liofilizado e peneirado em malha de 250 mesh. Adicionou-se 1,0 g de cobre ativado, 1 mL de *p*-terfenil-d₁₄ (500 ng g⁻¹) e 15,0 mL de solução de diclorometano:metanol (2:1, v/v). Em seguida, os tubos foram submetidos a agitação do tipo vórtex e banho ultrassônico durante 30 minutos. A separação foi acelerada através de centrifugação a 5000 rpm e o sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma pipeta Pasteur de vidro e transferido para um balão. Este processo foi repetido por três vezes e combinou-se os sobrenadantes para garantir a separação do extrato orgânico.

- Fracionamento

Para o fracionamento seguiu-se uma adaptação das metodologias propostas em Fena et al. (2016) e Rau, Bataglion e Madureira (2013). Os extratos orgânicos brutos foram fracionados por cromatografia em coluna de vidro aberta preenchida com 5,0 g de sílica gel e 1,0 g de alumina, ambas previamente secas a 190 °C e desativadas com 5% de água destilada. Para o fracionamento na porção referente aos compostos da classe dos HPAs, o extrato foi eluído com 30 mL de n-hexano:diclorometano (1:1 v/v) sendo a fração coletada em balão de fundo redondo e, em seguida, submetida à concentração em evaporador rotativo a 45 ± 5 °C, até a eliminação completa dos solventes.

Logo após, a amostra foi transferida para um recipiente de vidro âmbar com 5 mL de capacidade e seca sob fluxo de gás nitrogênio e armazenada em freezer até análise. Antes da análise, a amostra foi solubilizada em 0,5 mL de hexano e 0,5 mL de padrão deuterado de HPAs para a posterior quantificação, nas seguintes concentrações de deuterados: 3,01 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para o naftaleno-d₈, 1,45 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para o acenafteno-d₁₀, 1,44 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para o fluoreno-d₁₀, 1,16 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para o fenantreno-d₁₀, 1,09 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para o fluoranteno-d₁₀, 500,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para o pireno-d₁₀ e 39,97 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para o criseno-d₁₂.

- Análise e quantificação

A análise e quantificação dos HPAs foi realizada por meio da cromatografia gasospectrometria de massa (GC-MS, do inglês gas chromatography mass spectrometry). Esta é uma técnica analítica muito utilizada para identificação e quantificação de marcadores químicos ambientais do petróleo visando a avaliação da contaminação ambiental, a qual permite identificar e caracterizar compostos de baixa polaridade e massa molecular (< 500 Da) (FANG et al., 2014; TOLOSA et al., 2014).

As análises cromatográficas foram feitas no Laboratório de Produtos Naturais Bioativos (LPNBio) da UFRPE, onde foi utilizado o equipamento GC-MS (modelo QP2010 SE, Shimadzu Co., Japão), operando com fonte de ionização por elétrons (70 eV), e com injetor automático AOC-6000 Plus.

No GC-MS, as temperaturas do injetor, da linha de transferência e da fonte de ionização foram de 280 °C, 300 °C e 200 °C, respectivamente. O modo de injeção foi o splitless (sem divisão de fluxo) e o volume de injeção foi de 1,0 μL . Utilizou-se o gás hélio como gás de arraste na vazão de 1,0 mL min^{-1} . A coluna capilar utilizada foi uma HP-5MS UI (5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano) da marca Agilent Technologies, de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de fase estacionária. O programa de temperatura adotado foi de 60 °C (mantido por 5 minutos), aumentando a uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} até 300 °C, e mantido em isotermia por 12 minutos. A detecção dos HPAs foi realizada no modo SIM (do inglês Selected Ion Monitoring), monitorando as m/z referentes aos íons moleculares dos HPAs de interesse e dos respectivos padrões deuterados, conforme listado na Tabela 1.

Tabela 1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), padrões deuterados para quantificação e as respectivas massas moleculares dos íons.

HPAs	<i>m/z</i> do íon	Padrão deuterado	<i>m/z</i> do íon
Naftaleno	128	Naftaleno-d ₈	136
Acenaftileno	152	Acenafteno-d ₁₀	164
Acenafteno	154	Acenafteno-d ₁₀	164
Fluoreno	166	Fluoreno-d ₁₀	176
Fenantreno	178	Fenantreno-d ₁₀	188
Antraceno	178	Fenantreno-d ₁₀	188
Fluoranteno	202	Fluoranteno-d ₁₀	212
Pireno	202	Pireno-d ₁₀	212
Benzoantraceno	228	Criseno-d ₁₂	240
Criseno	228	Criseno-d ₁₂	240
Benzofluorantenos*	252	Criseno-d ₁₂	240
Benzo (<i>a</i>) pireno	252	Criseno-d ₁₂	240
Indeno (1,2,3- <i>cd</i>) pireno	276	Criseno-d ₁₂	240
Dibenzo (<i>a,h</i>) antraceno	278	Criseno-d ₁₂	240
Benzo (<i>g,h,i</i>) perileno	276	Criseno-d ₁₂	240

Fonte: Moreira (2023). *Corresponde a benzo(b)fluoranteno + benzo(k)fluoranteno.

A quantificação dos HPAs se deu por padronização interna com concentrações variando entre 5 e 500 ng mL⁻¹ para os analitos, sendo adicionado os padrões internos nas seguintes concentrações: 3,01 µg mL⁻¹ para o naftaleno-d₈, 1,45 µg mL⁻¹ para o acenafteno-d₁₀, 1,44 µg mL⁻¹ para o fluoreno-d₁₀, 1,16 µg mL⁻¹ para o fenantreno-d₁₀, 1,09 µg mL⁻¹ para o fluoranteno-d₁₀, 500,00 ng mL⁻¹ para o pireno-d₁₀ e 39,97 ng mL⁻¹ para o criseno-d₁₂. A validação do método analítico foi realizada seguindo os guias da ANVISA e INMETRO. As informações em relação as curvas analíticas e a validação do método estão descritas em Moreira et al. (2024).

3.2.5. Análise exploratória dos dados

A partir dos dados das concentrações dos 16 HPAs prioritários obtidas, foram realizadas análise estatística descritiva e multivariada utilizando o software Origin 8.0 (versão experimental gratuita) usando análises de componentes principais (PCA) e análise de Clusters. Para identificação da possível origem dos PAHs foram determinadas as seguintes razões diagnósticas fluoranteno (Flr) e pireno (Pyr); Benzofluorantenos (BF) e Benzo[a]pireno (B[a]P); Indeno[1,2,3-*cd*]pireno (In[1,2,3-ed]P) e Benzo[a]pireno (B[g,h,i]P); Benzo[a]antraceno (B[a]A) e Criseno (Chry). Os resultados foram normalizados, utilizando o processo em que se dividem os valores dos resultados pelo maior valor obtido entre os dados

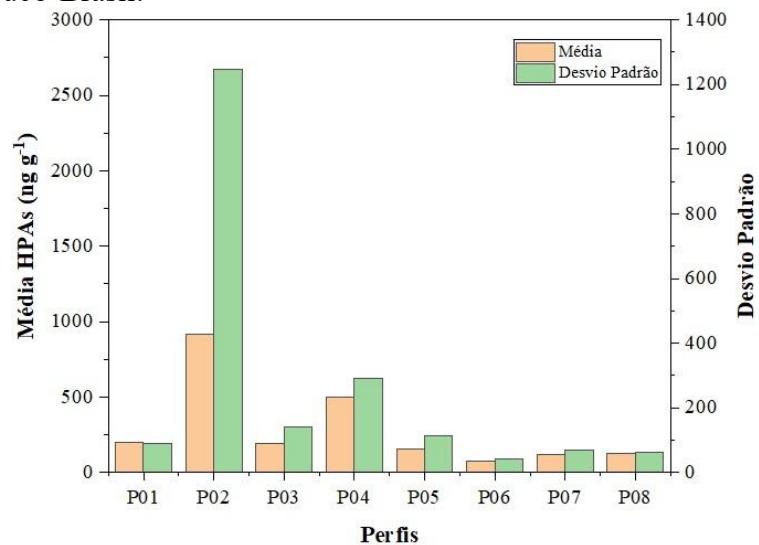
estudados. Foram substituídos por zero, os resultados para os HPAs que apresentaram valores menor que o limite de quantificação (1 ng mL^{-1}).

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Concentrações médias de HPAs nos perfis

As concentrações médias de HPAs (somatório dos HPAs individuais no perfil) quantificadas neste estudo estão na faixa de $77,95 \text{ ng g}^{-1}$ a $918,52 \text{ ng g}^{-1}$ (Figura 2). Observando apenas as concentrações médias, todos os perfis apresentam valores abaixo do efeito limite (TEL – “threshold effect level” = $1684,0 \text{ ng g}^{-1}$) segundo a diretriz desenvolvida pela NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration - USA) que avalia o nível de toxicidade biológica para comunidades bentônicas dos sedimentos marinhos (Macdonald et al., 1996). De acordo com a classificação da contaminação de sedimentos pelos 16 HPAs prioritários desenvolvida por Baumard, Budzinski e Garrigues (1998a, 1998b) e comumente utilizada em diversos trabalhos, os perfis apresentam uma contaminação moderada ($100\text{-}1000 \text{ ng g}^{-1}$), com exceção do perfil 6 (P6) que apresenta uma contaminação baixa ($< 100 \text{ ng g}^{-1}$).

Figura 2. Médias e desvio padrão (ng g^{-1}) dos 16 HPAs prioritários em perfis de solos de manguezal, Pernambuco-Brasil.

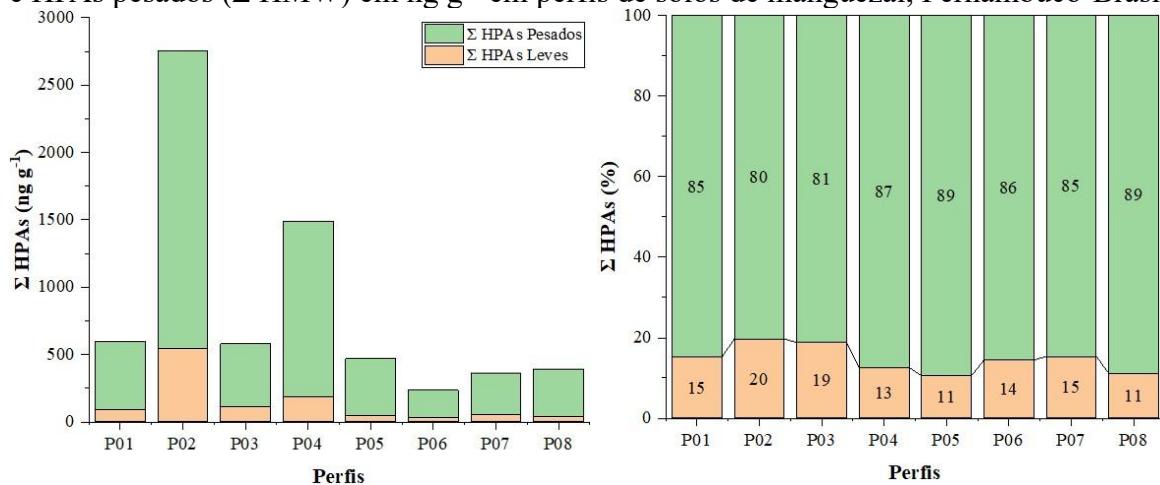


Pesquisas em diversas partes do mundo têm encontrado diferentes níveis de contaminação por HPAs em sedimentos e solos de manguezais. A revisão de Robin, Marchand (2022) compilou relevantes trabalhos e baseada na classificação proposta por Baumard,

Budzinski e Garrigues (1998a, 1998b) mostrou contaminação muito alta em Hong Kong, em Sundarbans (Índia), na Nigéria e no Brasil com valores de 11098,0 ng g⁻¹, 10400,0 ng g⁻¹, 35270,0 ng g⁻¹ e 28278,0 ng g⁻¹, respectivamente (BALU et al., 2020; ESSIEN; EDUOK; OLAJIRE, 2011; MACIEL-SOUZA et al., 2006; TAM et al., 2001). Contaminação considerada alta também foi relatada na China (1123,0 ng g⁻¹), na Arábia 1219,0 (ng g⁻¹), na Índia (1376,0 ng g⁻¹), no Brasil (2235,0 ng g⁻¹), em Hong Kong (3758,0 ng g⁻¹) e na Malásia (4973,0 ng g⁻¹) (CAVALCANTE et al., 2009; KE et al. 2005; MOHEBBI-NOZAR et al., 2016; QIU et al., 2018; SARKAR, 2016; VAEZZADEH et al., 2019). Contaminação de baixa a moderada tem sido amplamente relatada (ROBIN; MARCHAND, 2022).

Neste trabalho, considerando-se o somatório das concentrações totais dos 16 HPAs nos perfis (Figura 3), P2 e P4 apresentam alta contaminação (1000,0 – 5000,0 ng g⁻¹) e os demais contaminação moderada. Embora, a classificação de Baumard, Budzinski e Garrigues (1998a, 1998b) seja a mais utilizada, existem ainda, outras diretrizes e classificações para contaminação por HPAs em diferentes matrizes ambientais, porém nenhuma delas foi estudada em solos de manguezal, os quais diferem em muitos aspectos de sedimentos marinhos. Por isso, estudos ecotoxicológicos adicionais necessitam ser conduzidos para obter resultados mais adequados para esta matriz.

Figura 3. Concentrações totais (A) e porcentagem (B) do somatório de HPAs leves (Σ LMW) e HPAs pesados (Σ HMW) em ng g⁻¹ em perfis de solos de manguezal, Pernambuco-Brasil.



A distribuição das concentrações totais de HPAs levando em consideração o Σ HPAs leves e Σ HPAs pesados nos perfis, ilustrados na Figura 3, mostra que mais de 80% da concentração desses compostos em cada perfil vem dos compostos com alto peso molecular, corroborando outros trabalhos (PONGPIACHAN et al., 2022; RAZA et al., 2013). Os HPAs

são compostos geralmente classificados de acordo com seu peso molecular, moléculas com 2 e 3 anéis aromáticos são denominados como de “baixo peso molecular” (LMW - low molecular weight) (HPAs leves) e moléculas com 4 ou mais anéis aromáticos são considerados como de “alto peso molecular” (HMW - high molecular weight) (HPAs pesados).

São encontradas maiores proporções de HPAs pesados em solos e sedimentos devido as moléculas de baixo peso molecular serem facilmente removidas do sistema por processos de volatilização e solubilização, principalmente durante o transporte dos sedimentos (OKERE; SEMPLE, 2012; RAZA et al., 2013). Alguns autores também pontuam que pode haver uma degradação preferencial dos microrganismos pelos compostos de baixo peso molecular (BILLAH et al., 2022; MOGHADAM et al., 2014), que pode ser explicado pelo fato dessas moléculas exigirem menor energia para serem quebradas em comparação com as de alto peso molecular. Os HPAs leves são ainda mais susceptíveis a degradação microbiológica anaeróbia. Chang et. al. (2002) apontaram também que esta degradação é mais eficiente na presença de alto conteúdo de matéria orgânica, condições características dos solos de manguezal.

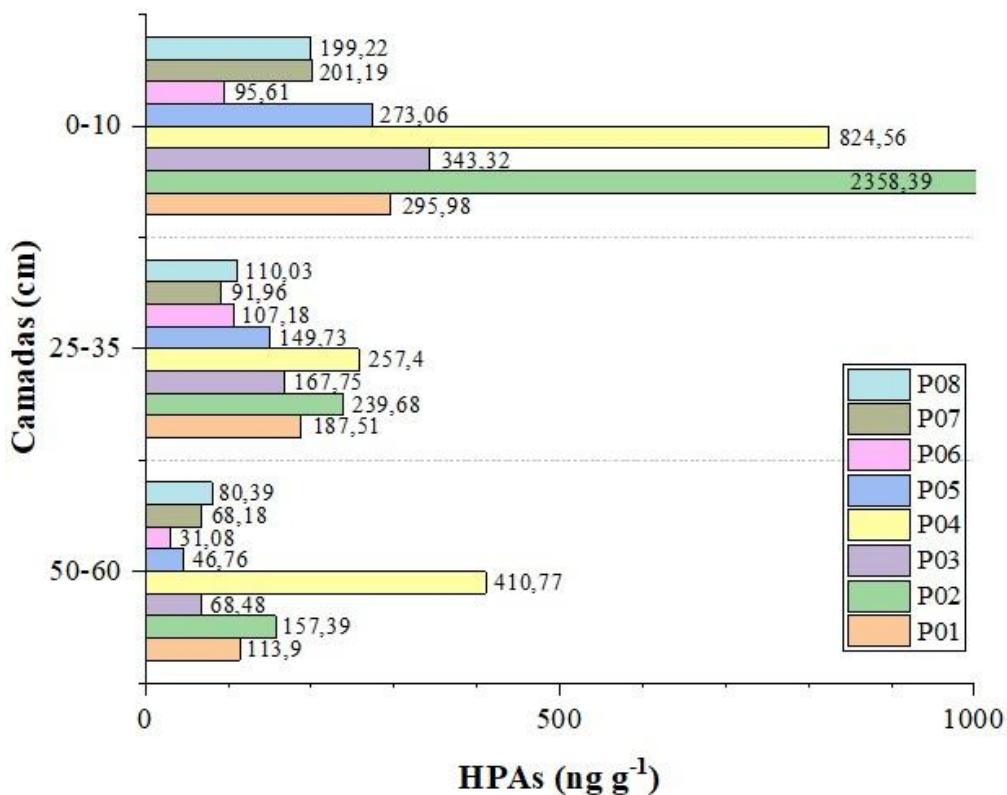
Padrões de distribuição de HPAs em solos superficiais em todo o mundo indicou que há dois padrões distintos de HPAs, um “background” governado por HPAs leves, os quais são formados em temperaturas mais moderadas, podendo, portanto, serem originados de incêndios florestais, decomposição da matéria orgânica e atividades geotérmicas; e outro antropogênico governado por HPAs pesados (Wilcke, 2007). Sedimentos globais tem padrões de contribuições de 56,3 a 93,6% oriundos de HPAs pesados, os quais têm como fontes escoamento de águas residuais, deposição atmosférica e combustão incompleta de combustíveis fósseis (ADENIJI, OKOH; OKOH, 2017). Neste trabalho, acredita-se que este mesmo padrão encontrado nos perfis também tem relação com atividades antrópicas, pois a bacia hidrográfica do rio Ipojuca é amplamente urbanizada, além disso, no entorno do manguezal há intensas atividades portuárias e urbanas.

3.3.2. Concentração de HPAs ao longo dos perfis

A concentração dos 16 HPAs prioritários foram avaliadas em três camadas nos perfis (Figura 4). O somatório dos HPAs na camada superficial (0-10 cm) mostrou valores de 95,61 ng g⁻¹ a 2358,39 ng g⁻¹; na camada mediana (25-35 cm) as concentrações foram de 91,96 ng g⁻¹ a 257,40 ng g⁻¹; e para a camada mais profunda (50-60 cm) observaram-se concentrações de 31,08 ng g⁻¹ a 410,77 ng g⁻¹. Com exceção do P06 com contaminação baixa (< 100 ng g⁻¹) e do P02 com contaminação alta (> 1000 ng g⁻¹), a camada superficial dos demais perfis encontram-

se em níveis moderados de contaminação (100-1000 ng g⁻¹). A camada mediana de P07 encontra-se com nível de baixa contaminação, e os demais perfis com contaminação moderada. Enquanto isso, a camada mais profunda de P01, P02 e P04 estão moderadamente contaminadas, e os demais com baixa contaminação (BAUMARD; BUDZINSKI, GARRIGUES; 1998a; 1998b).

Figura 4. Concentrações totais do somatório de HPAs ng g⁻¹ em três camadas ao longo de perfis de solos de manguezal, Pernambuco-Brasil.



De maneira geral, observando a distribuição dos HPAs em cada perfil, há uma tendência de diminuição da concentração com a profundidade (Figura 4). Como os solos de manguezal são formados pela deposição de sedimentos fluviais e marinhos, a camada superficial é a mais recente, assim os HPAs quantificados superficialmente estiveram por menos tempo sob processos intempéricos. Por isso, a concentração superficial pode ser maior devido a hotspots pontuais de degradação microbiana em subsuperfície, influência de organismos bioturbadores na distribuição vertical (FARIAS et al., 2008; LI et al., 2009) e variação nas fontes e taxas de entradas de HPAs transportadas pelos sedimentos. A migração de HPAs ao longo do perfil é também prejudicada pela afinidade desses compostos a argilominerais e colóides orgânicos

(BILLAH et al., 2022; ROBIN; MARCHAND, 2022; UKALSKA-JARUGA; SMRECZAK, 2020).

3.3.3. Concentração individual dos HPAs e razões diagnósticas em profundidade

Como observado anteriormente para o Σ HPAs leves, Σ HPAs pesados e HPAs total ao logo dos perfis, os HPAs individuais também apresentam, de maneira geral, uma maior concentração na camada superficial. Os HPAs leves são mais susceptíveis a solubilização, volatilização e degradação, estes têm menor adsorção às partículas de solo, por isso apresentaram as menores concentrações (Tabela 2). Dentre os seis HPAs classificados como de baixo peso molecular, apenas acenaftíleno (Acy) ficou abaixo do limite de quantificação, as maiores concentrações foram observadas para fenantreno (Phen) e antraceno (Ant), os quais possuem três anéis aromáticos e são os de maior massa molecular dentro dessa classe, tais compostos tem toxicidade moderada e mutagenicidade observada. Os HPAs pesados ficam fortemente aderidos as partículas de solo e são mais difíceis de se degradarem no ambiente, sendo possível quantificá-los em todas as amostras (Tabela 3). Estes HPAs pesados são mais perigosos ao ambiente e à saúde humana, pois apresentam toxicidade de moderada a alta, mutagenicidade observada e, dentre estes, a exceção do fluoranteno (Flr), pireno (Pyr) e benzo(g,h,i)períleno (B[g,h,i]P), os demais apresentam efeitos carcinogênicos (BRIMO, 2017).

Tabela 2. Concentrações de HPAs leves (ng g^{-1}) em perfis de solo do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.

Pontos	Camada (cm)	Nap	Acy	Ace	Fl	Phen	Ant	Σ HPAs Leves
Perfil 01	0 - 10	1,09	<LOQ	1,40	2,48	42,82	7,46	55,25
	25 - 35	2,08	<LOQ	1,48	1,61	11,90	4,34	21,41
	50 - 60	1,85	<LOQ	1,63	1,58	5,84	3,34	14,25
Perfil 02	0 - 10	2,58	2,44	3,58	25,93	394,90	64,70	494,12
	25 - 35	2,00	<LOQ	1,95	3,32	16,91	3,35	27,53
	50 - 60	1,53	<LOQ	2,43	3,09	10,99	2,54	20,58
Perfil 03	0 - 10	1,39	<LOQ	1,68	3,24	43,71	9,47	59,50
	25 - 35	1,31	<LOQ	1,76	2,57	22,05	5,80	33,48
	50 - 60	2,84	<LOQ	2,54	2,31	5,10	3,35	16,13
Perfil 04	0 - 10	1,73	0,53	1,55	6,80	95,33	13,83	119,77
	25 - 35	2,04	<LOQ	1,47	2,29	14,66	3,01	23,47
	50 - 60	3,05	0,26	2,15	3,79	30,28	5,24	44,78
Perfil 05	0 - 10	1,54	<LOQ	1,70	2,43	16,10	3,18	24,95
	25 - 35	1,54	<LOQ	1,76	1,62	6,59	2,33	13,84
	50 - 60	1,36	<LOQ	1,53	1,38	3,64	2,88	10,80
Perfil 06	0 - 10	1,57	<LOQ	1,73	1,48	2,43	2,91	10,13
	25 - 35	1,87	<LOQ	1,65	1,61	6,68	2,36	14,17

	50 - 60	2,86	<LOQ	1,50	1,43	1,23	2,45	9,48
Perfil 07	0 - 10	3,56	<LOQ	2,15	2,42	10,47	2,87	21,47
	25 - 35	2,87	<LOQ	1,73	1,92	11,50	3,70	21,72
	50 - 60	2,04	<LOQ	1,49	1,67	4,52	2,46	12,18
	0 - 10	3,85	<LOQ	1,84	1,71	6,62	2,33	16,36
Perfil 08	25 - 35	3,39	<LOQ	2,15	1,67	7,91	2,27	17,39
	50 - 60	1,39	<LOQ	1,56	1,51	2,61	2,88	9,94

Nap, Naftaleno (Naphthalene); Acy, Acenaftileno (Acenaphthylene); Ace, Acenafteno (Acenaphthene); Fl, Fluoreno (Fluorene); Phen, Fenantreno (Phenanthrene); Ant, Antraceno (Anthracene); <LOQ = abaixo do limite de quantificação.

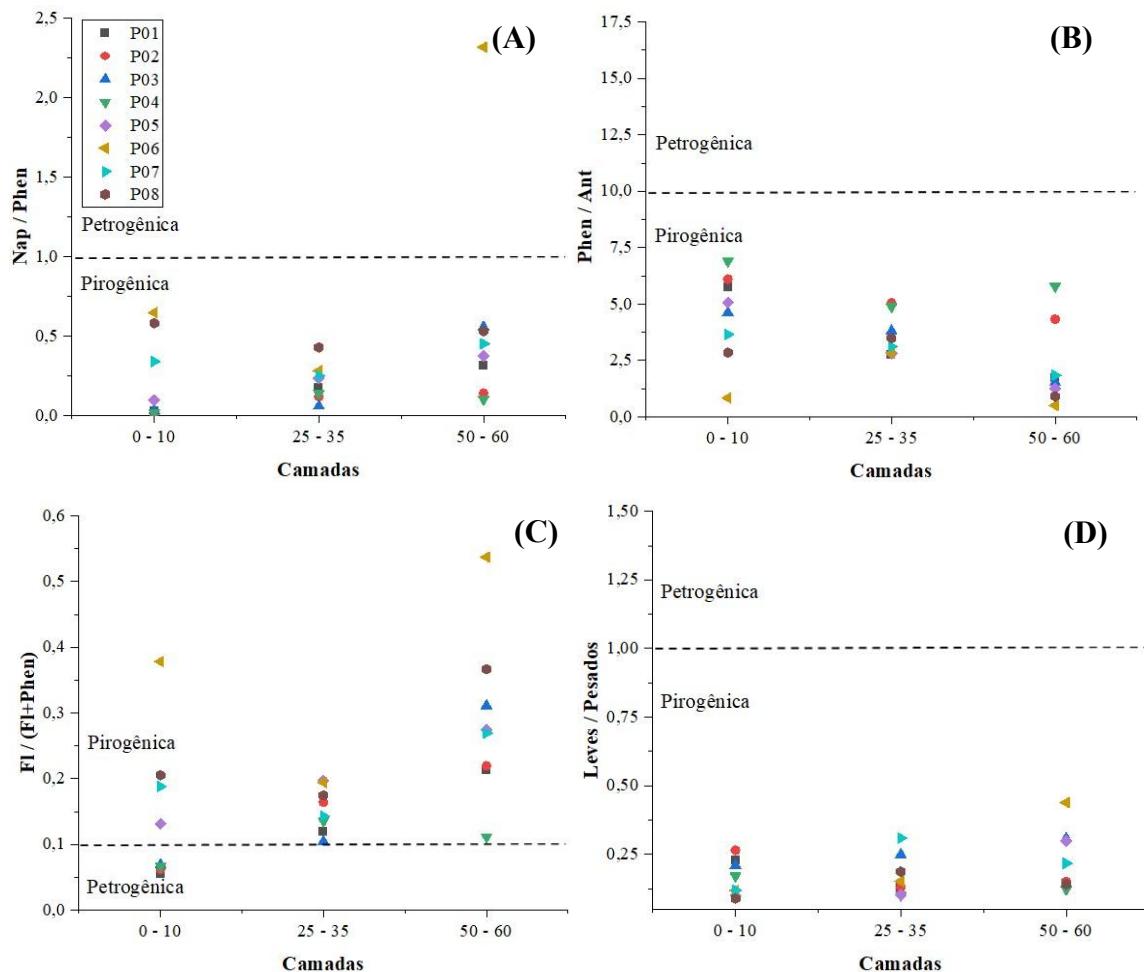
Tabela 3. Concentrações de HPAs pesados (ng g^{-1}) em perfis de solo do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.

Pontos	Camada (cm)	Flr	Pyr	B[a]A	Chry	BF	B[a]P	In[1,2,3-ed]P	D[a,h]A	B[g,h,i]P	Σ HPAs Pesados
Perfil 01	0 - 10	73,26	78,46	11,14	13,67	16,00	11,41	18,45	3,81	14,52	240,73
	25 - 35	25,31	27,83	8,06	10,69	11,57	28,02	20,45	6,02	28,15	166,10
	50 - 60	10,20	11,20	5,72	6,43	6,32	21,23	13,60	7,80	17,16	99,65
Perfil 02	0 - 10	553,94	654,98	72,77	84,19	103,24	115,20	141,58	6,30	132,19	1864,38
	25 - 35	40,82	47,73	8,27	9,12	16,53	21,60	27,47	5,83	34,79	212,15
	50 - 60	19,98	26,38	7,36	6,27	11,43	17,33	18,48	6,11	23,47	136,81
Perfil 03	0 - 10	85,64	105,82	13,04	11,39	16,93	13,53	18,05	3,83	15,60	283,82
	25 - 35	36,26	48,78	5,89	5,82	8,54	6,75	10,39	3,79	8,05	134,27
	50 - 60	7,28	11,93	2,07	1,82	2,72	8,89	5,88	4,69	7,07	52,35
Perfil 04	0 - 10	197,28	227,13	18,67	24,49	43,21	47,82	55,99	4,86	82,35	701,79
	25 - 35	41,22	53,85	20,38	16,42	14,34	21,04	21,74	8,45	36,48	233,93
	50 - 60	82,40	103,44	8,63	12,06	25,77	30,67	40,16	4,90	57,96	365,99
Perfil 05	0 - 10	34,10	40,21	10,14	11,05	15,27	46,37	36,35	8,53	46,09	248,11
	25 - 35	14,53	23,76	6,21	6,32	10,48	14,54	24,48	6,87	28,70	135,89
	50 - 60	4,78	6,18	3,45	0,93	2,36	3,35	5,29	4,12	5,51	35,96
Perfil 06	0 - 10	6,28	10,07	6,75	3,36	5,63	11,70	15,10	8,99	17,60	85,48
	25 - 35	13,27	17,42	5,68	6,56	6,37	6,44	12,29	6,00	18,98	93,01
	50 - 60	1,28	2,53	1,69	0,42	1,28	4,98	2,45	4,14	2,83	21,60
Perfil 07	0 - 10	24,57	31,94	4,27	4,66	14,78	19,17	29,67	3,69	46,97	179,72
	25 - 35	13,86	20,50	3,45	3,37	5,42	4,55	10,02	3,61	5,46	70,23
	50 - 60	4,83	9,60	6,08	4,29	2,99	7,83	7,30	4,36	8,74	56,00
Perfil 08	0 - 10	35,38	68,44	6,79	7,63	8,46	17,03	14,41	3,60	21,13	182,87
	25 - 35	10,52	21,72	4,20	3,76	4,47	20,63	7,82	6,59	12,93	92,65
	50 - 60	2,88	5,02	7,04	3,12	4,12	19,08	10,77	6,24	12,19	70,45

Flr, Fluoranteno (Fluoranthene); Pyr, Pireno (Pyrene); B[a]A, Benzo[a]antraceno (Benzo[a]anthracene); Chry, Criseno (Chrysene); BF, Benzofluorantenos (benzo[b]fluoranteno + benzo[k]fluoranteno) (Benzo[b]fluoranthene e Benzo[k]fluoranthene); B[a]P, Benzo[a]pireno (Benzo[a]pyrene); In[1,2,3-ed]P, Indeno[1,2,3-ed]pireno (Indeno[1,2,3-ed]pyreno); D[a,h]A, Dibenzo[a,h]antraceno (Dibenzo[a,h]anthracene); B[a]P, Benzo[a]pireno (Benzo[a]pyrene).

Os HPAs em solos e sedimentos são provenientes de diferentes fontes, para identificá-las e avaliá-las tem sido amplamente utilizada as razões diagnósticas em várias matrizes ambientais (BILLAH et al., 2022; PONGPIACHAN et al., 2022; ROBIN; MARCHAND, 2022), as quais são importantes na investigação da origem da contaminação (CHEN et al., 2012). A utilização dessas razões está baseada na temperatura de formação dos HPAs, levando-se em conta a estabilidade química individual de cada composto, assim diferentes razões entre determinados isômeros de HPAs cineticamente menos estáveis versus seus isômeros termodinamicamente estáveis (FANG et al., 2007).

Figura 5. Razões diagnósticas de HPAs leves em três camadas ao longo de perfis de solos de manguezal, Pernambuco-Brasil.

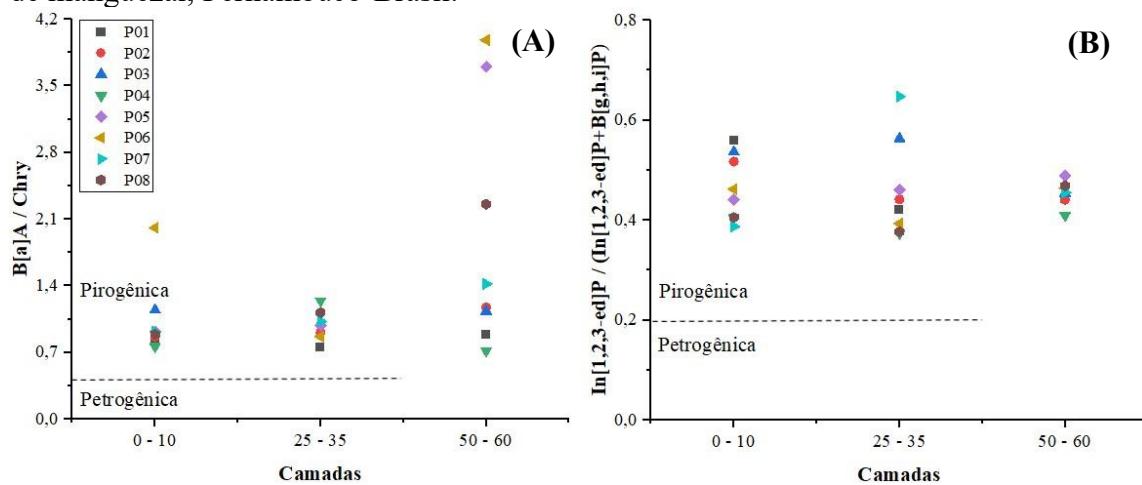


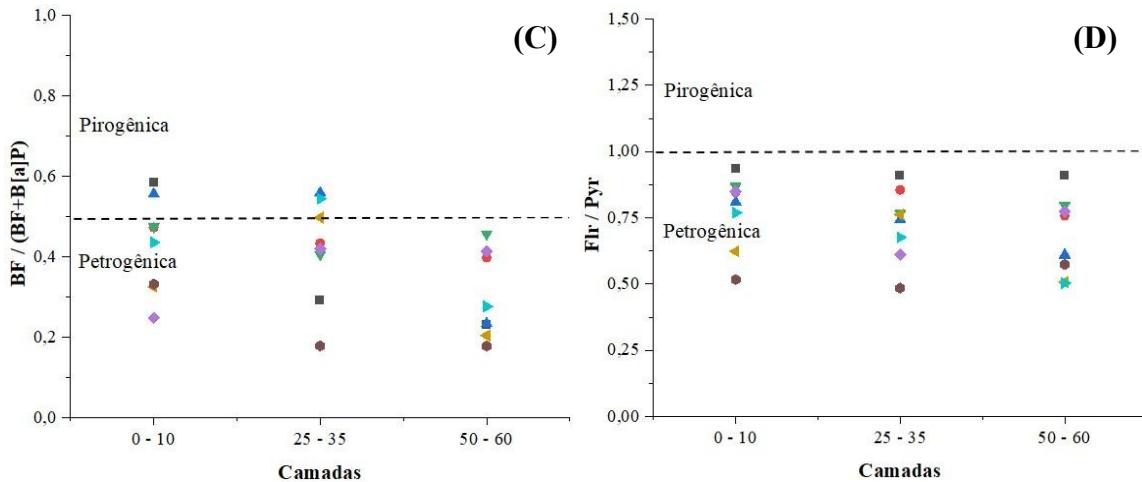
Aplicando-se razões diagnósticas que consideram HPAs leves, observou-se que material de origem pirogênica é uma fonte importante desses compostos no manguezal em todos os perfis, seja por meio da combustão de combustíveis fósseis ou combustão de biomassa (Figura 5). Isto foi observado para todas as razões aplicadas: (A) naftaleno e fenantreno (Nap/Phen);

(B) fenantreno e antraceno (Phen/Ant); (C) fluoreno e fenantreno (Fl/(Fl+Phen) e para a razão entre os (D) HPAs de baixo peso molecular e alto peso molecular (Leves/Pesados).

Contudo, quando aplicadas razões diagnósticas que levam em consideração HPAs pesados, observamos fontes mistas como origem desses compostos no ambiente (Figura 6). A razão entre (A) benzoantraceno e criseno ($B[a]A/Chry$); (B) indeno ($I,2,3-cd$)pireno e benzo (g,h,i) perileno ($Ind[1,2,3-ed]P / (Ind[1,2,3-ed]P+B[g,h,i]P)$) ilustraram que os HPAs são de origem pirogênicas, como observado com as razões anteriores. Entretanto, as razões entre (C) benzofluorantenos e benzo[a]pireno ($BF/(BF+B[a]P)$); (D) fluoranteno e pireno (Flr/Pyr) mostrou fontes petrogênicas como a origem dos HPAs na grande maioria das camadas dos perfis, algo que ainda não havia sido observado em nenhuma das outras razões diagnósticas utilizadas neste trabalho. A possível coexistência de múltiplas fontes de contaminação e o processo de transformação que os PAHs podem sofrer antes da deposição contribuem para a dificuldade em determinar com precisão a fonte de PAHs por razões (LANG, et al., 2013, QIAN et al., 2024), além desses compostos terem de fato fontes distintas e estarem presentes em diversas matrizes ambientais.

Figura 6. Razões diagnósticas de HPAs pesados em três camadas ao longo de perfis de solos de manguezal, Pernambuco-Brasil.





Como próximo ao manguezal está instalado um grande complexo portuário que está em operação há mais de 40 anos; consideramos as fontes petrogênicas como importantes, ao menos em parte, na origem dos HPAs presentes nesta área. Além disso, o estuário onde está localizado o manguezal de estudo deste trabalho, foi um dos locais atingidos pelo maior derramamento de petróleo na costa do nordeste do Brasil, que ocorreu em 2019 (LOURENÇO et al., 2020), o que pode ter contribuído como fonte de HPAs nesta área.

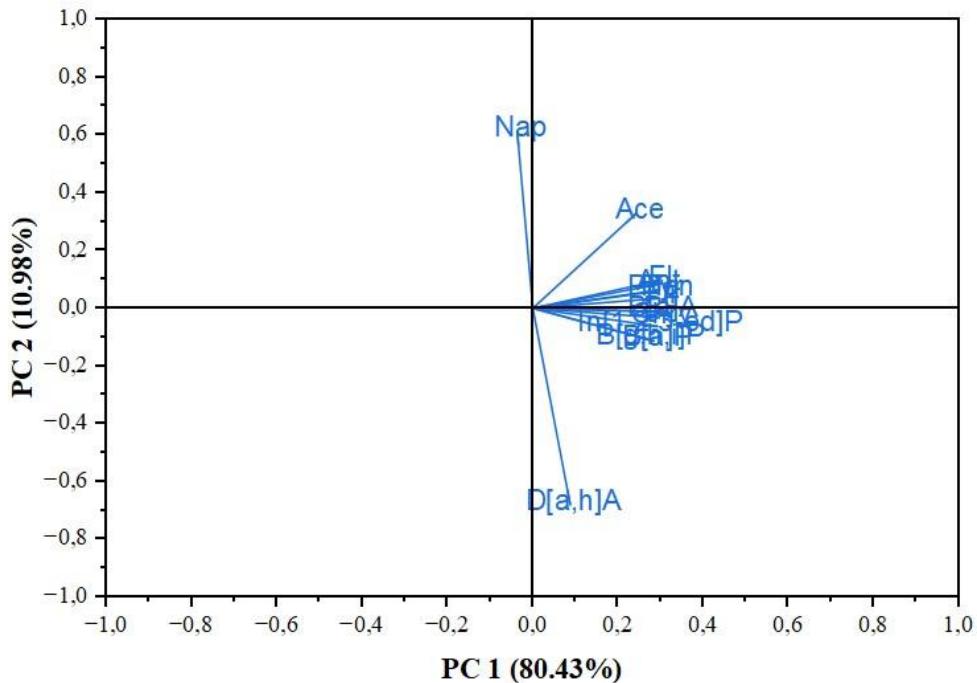
Na literatura para os ecossistemas de manguezais, tem sido relatado que as principais fontes de HPAs são de origem petrogênicas, atribuído principalmente a derramamentos de óleo, sejam crônicos ou acidentais (KE et al. 2005; PONGPIACHAN et al., 2022; WARYSZAK et al., 2021). Fonte importante nesses ecossistemas também são atribuídas a combustão de diversos materiais de biomassa e carvão (GARCIA, MARTINS, 2021), emissões veiculares e insumos provenientes de áreas urbanas trazidos pelo escoamento dos rios (BALU et al., 2020; VAEZZADEH et al. 2019; ZHANG et al. 2004).

3.3.4. PCA e Correlação de Pearson

A análise de componentes principais (PCA) usando-se os dados normalizados a partir dos desvios padrões e das médias das concentrações de HPAs individuais, mostrou que os dois primeiros fatores são responsáveis por aproximadamente 91,41% da variância total do conjunto de dados (Figura 7). A primeira componente principal (fator 1), que explicou 80,43% da variância, está relacionada a quase todos os HPAs, sendo eles Acenaftíleno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzoantraceno, Criseno, Benzofluorantenos, Benzo(*a*)pireno, Indeno(1,2,3-*cd*) pireno e Benzo(*g,h,i*)perileno.

Por sua vez, a segunda componente principal (fator 2) engloba 10,98% da variância total dos dados, estando correlacionada com Naftaleno e Dibenzo(*a,h*)antraceno.

Figura 7. Análise de Componentes Principais entre os HPAs individuais para solo de manguezal, Ipojuca-PE.



A análise de correlação de Pearson mostrou que entre os HPAs individuais há correlação significativa, positiva e alta (ao menos $>0,68$ e com $p\text{-value} > 0,01$). A exceção foi para o naftaleno (Nap) e Dibenzo (*a,h*) antraceno (D[*a,h*]) que apresentou correlação nula com os demais HPAs, corroborando a análise de PCA, onde observou-se que eles diferem dos demais. Também foi investigado se havia correlação entre os HPAs e os conteúdos de COT, fração argila e fração areia que são parâmetros do solo que tendem a exercer influência em outros atributos. Porém, observou-se que só há correlação significativa, positiva e alta entre o COT e o naftaleno. Em relação as frações do solo, a argila se correlaciona significativamente, positivamente e de forma alta com Fluoranteno, Pireno, Benzoantraceno, Criseno, Benzofluorantenos, Benzo (*a*) pireno, Indeno (*1,2,3-cd*) pireno e Benzo (*g,h,i*) perileno; os quais são HPAs de alto peso molecular. O conteúdo de areia apresenta correlação nula com todos os HPAs avaliados (dados não apresentados).

3.4. Conclusões

Há pontos no manguezal do estuário do Rio Ipojuca que estão contaminados por HPAs, inclusive com concentrações altas dos compostos com alto peso molecular, que correspondem de 80 a 89% dos HPAs avaliados nessa área, como estes são mais nocivos ao ecossistema exigem maior atenção.

A maior proporção de HPAs pesados aponta para um padrão de distribuição governado por ações antrópicas neste manguezal, isto pode estar associada principalmente as águas residuais da bacia de drenagem, deposição atmosférica veicular e derivados de petróleo e combustíveis das atividades portuárias. Como o padrão de distribuição ao longo do perfil aponta uma maior concentração na camada superficial, indica algumas possibilidades: aporte “contínuo” ou de renovação dos HPAs nessa área, hotspots de degradação desses compostos à medida que avança no perfil e/ou adsorção aos minerais e coloides orgânicos do solo superficiais, principalmente a fração argila.

A forte correlação entre os HPAs individuais demonstra fontes de origem semelhantes ou próximas entre esses compostos e as razões diagnósticas indicam fontes pirogênicas como origem na contaminação. Entretanto, como a intensa atividade portuária nesta área ocorre há décadas e o mais recente derramamento de petróleo da costa nordestina impactando também neste manguezal, a origem petrogênica dos HPAs não pode ser descartada.

Portanto, os dados levantados nesta pesquisa são importantes para identificar a qualidade do solo do manguezal do Rio Ipojuca em relação à contaminação por HPAs. Como também, é o estudo necessário inicial para a compreensão da dinâmica e disponibilidade desses compostos nesse ecossistema. Além disso, contribui no avanço em estudos nesta área para auxílio na compreensão dos padrões de contaminações de HPAs em manguezais e implementação do monitoramento a longo prazo de ecossistemas afetados por derramamentos de óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADENIJI, A. O.; OKOH, O. O. OKOH, A. I. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons and their global trend of distribution in water and sediment: a review. **Recent Insights in Petroleum Science and Engineering**, v. 19, 71163, 393-428p, 2017.

<https://doi.org/10.5772/intechopen.71163>

ALMEIDA, B. G. **Métodos alternativos de determinação de parâmetros físicos do solo e uso de condicionadores químicos no estudo da qualidade do solo**. 2008. 103p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queirós” – USP, Piracicaba, 2008.

ALMEIDA, M.; NASCIMENTO, D.V.; MAFALDA, P.O.; PATIRE, V.F.; ALBERGARIABARBOSA, A. C. R. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 137, 399-407p, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.040>

ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC n° 166**, de 24 de Julho de 2017. Ministério da Saúde. 2017.

ARAÚJO, M. P.; HAMACHER, C.; FARIAS, C de O.; MARTINHO, P.; CHAVES, F. de O.; SOARES, M. L. G. Assessment of brazilian mangroves hydrocarbon contamination from a latitudinal perspective. **Marine Pollution Bulletin**, v. 150, 110673, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110673>

ASSUNÇÃO, M. A.; FRENA, M.; SANTOS, A. P. S.; MADUREIRA, L. A. dos S. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in Southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, n. 1, 439- 445p, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.071>

BALU, S., BHUNIA, S.; GACHHUI, R.; MUKHERJEE, J. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in the Sundarbans, the world's largest tidal mangrove forest and indigenous microbial mixed biofilm-based removal of the contaminants. **Environmental Pollution**, v. 266, 115270, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115270>

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. **Environmental Toxicology Chemistry**, v. 17, n. 5, 765–776p., 1998a. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170501>

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. PAHs in Arcachon Bay, France: origin and biomonitoring with caged organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 36, n. 8, 577-586p, 1998b. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(98\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(98)00014-9)

BILLAHI, M. M.; BHUIYAN, M. K. A., AMRAN, M. I. U., CABRAL, A. C., GARCIA, M. R. D. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in mangrove ecosystems: global

synthesis and future research directions. **Review in Environmental Science and Bio/technology**, v. 21, 747–770p., 2022. <https://doi.org/10.1007/S11157-022-09625-0>

BRIMO, K. *Modélisation de la dynamique des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans des sols soumis à un gradient de contamination allant d'un contexte agricole à un contexte industriel.* Etudes de l'environnement. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français.

BRUM, H. D., CAMPO-SILVA, J. V., OLIVEIRA, E. G. Brazil oil spill response: government inaction. **Science**, v. 367, n. 6474, 155-156p, 2020.
<https://doi.org/10.1126/science.aba0369>

CAVALCANTE, R. M.; SOUSA, F. W.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S. The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): evidence from PAH distribution in sediments. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 2, 328-335p, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.020>

CHEN H. Y.; TENG, Y. G.; WANG, J. S. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs; in surface sediments of the Rizhao coastal area (China) using diagnostic ratios and factor analysis with nonnegative constraints. **Science of the Total Environment**, v. 414, 293-300p, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.10.057>

DUKE, N. C. Oil spill impacts on mangroves: recommendations for operational planning and action based on a global review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 109, n. 2, 700-715p, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.082>

ESSIEN, J. P.; EDUOK, S. I.; OLAJIRE, A. A. Distribution and ecotoxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Iko River estuary mangrove ecosystem. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 176, n. 1-4, 99-107p, 2011.
<https://doi.org/10.1007/s10661-010-1569-2>

FANG, J.; WU, F.; XIONG, Y.; LI, F.; DU, X.; AN, D.; WANG, L. Source characterization of sedimentary organic matter using molecular and stable carbon isotopic composition of n-alkanes and fatty acids in sediment core from Lake Dianchi, China. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, 410 421p, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.066>

FARIAS, C. O.; HAMACHER, C.; WAGENER, A.; DE L. R.; SCOFIELD, A. DE L. Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 3, 289-307p, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.12.008>

FRENA, M. **Metodologia de Superfície de Resposta. Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação de elementos-traço em amostras de sedimento estuarino.** 2014. Tese (Doutorado em Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

GARCIA, M. R.; MARTINS, C. C.; A systematic evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in South Atlantic subtropical mangrove wetlands under a coastal zone development scenario. **Journal of Environmental Management**, v. 277, 111421, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111421>

HUANG, Q.; ZHU, Y.; WU, F.; ZHANG, Y. Parent and alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove wetlands across Taiwan Strait, China: Characteristics, sources and ecological risk assessment. **Chemosphere**, v. 265, 129168, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129168>

HOWARD, J., HOYT, S., ISENSEE, K., TELSZEWSKI, M., PIDGEON, E. **Coastal blue carbon: methods for assessing carbon stocks and emissions factors in mangroves, tidal salt marshes, and seagrasses**. Arlington, VA, USA: Conservation International, Intergovernmental Oceanographic Commission of UNESCO, International Union for Conservation of Nature, 2014. p. 56-59.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 2020. <https://www.ibama.gov.br>. Acesso em 06 de março de 2024.

ICMbio – Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. **Atlas dos Manguezais do Brasil, Brasília**. 2018, 176 p.

KE, L., YU, K., WONG, Y., TAM, N. Spatial and vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments. **Science of the Total Environment**, v. 340, n. 1-3, 177-187p, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.08.015>

LANG, Y.-H.; YANG, X.; WANG, H.; YANG, W.; LI, G.-L. Diagnostic ratios and positive matrix factorization to identify potential sources of PAHS in sediments of the rizhao offshore, China. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 33, n. 2, 161-172p. 2013. <https://doi.org/10.1080/10406638.2012.762935>

LOURENÇO, R. A.; COMBI, T., DA ROSA, A. M.; SASAKI, S. T.; ZANARDI-LAMARDO, E.; YOGUI, G. T. Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast seaboard (2019–2020): trying to find answers and filling data gaps. **Marine Pollution Bulletin**, v. 156, 111219, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111219>

LI, C.-H., ZHOU, H.-W., WONG, Y.-S., TAM, N.F.-Y. Vertical distribution and anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments in Hong Kong, South China. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 21, 5772-5779p, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.07.034>

MACIEL-SOUZA, M. DO C.; MACRAE, A.; VOLPON, A. G. T.; FERREIRA, P. S., MENDONÇA-HAGLER, L. C. Chemical and microbiological characterization of mangrove sediments after a large oil-spill in Guanabara Bay-RJ. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 37, 262-266p. <https://doi.org/10.1590/S1517-83822006000300013>

MACIEL, C.M., SOUZA, J.R.B., TANIGUCHI, S., BÍCEGO, M.C., ZANARDILAMARDO, E., 2015. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, n. 1, 429-433p, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.051>

MOGHADAM, M. S.; EBRAHHIMPOUR, G.; ABTAHI, B.; GHASSEMPOUR, A.; HASHTROUDI, M. S. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a bacterial consortium enriched from mangrove sediments. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 1, 114, 2014. <https://doi.org/10.1186/s40201-014-0114-6>

MOHEBBI-NOZAR, S.L., ZAKARIA, M.P., MORTAZAVI, M.S., ISMAIL, W.R., KODADADI JOKAR, K. Concentrations and source identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in mangrove sediments from north of Persian Gulf. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 36, n. 5, 601-612p.
<https://doi.org/10.1080/10406638.2015.1037004>

MOREIRA, T. C. da SILVA. **Avaliação da contaminação ambiental da costa de pernambuco após os derramamentos de petróleo em 2019**. 2023, 131p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2023.

OKERE, U.; SEMPLE, K. Biodegradation of PAHs in ‘pristine’ soils from different climatic regions. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 1, n. 2, 1-11p, 2012.
<https://doi.org/10.4172/2155-6199.S1-006>

PONGPIACHAN, S.; TIPMANEE, D.; CHOOCHUAY, C.; DEELAMAN, W.; IADTEM, N.; WANG, Q.; XING, L.; LI, G.; HAN, Y.; HASHMI, M. Z.; CAO, J.; LECKNGAM, A.; POSHYACHINDA. Concentrations and source identification of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment cores from south and northeast Thailand. **Heliyon**, v. 8, e10953, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10953>

QIAN, Y.; LIANG, M.; ZHAO, Z.; ZHANG, Z.; CAI, M. Does mangrove leave falling dominate the bury of polycyclic aromatic hydrocarbons in the mangrove of China? **Marine Environmental Research**, v. 194, 106318. 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2023.106318>

QIU, Y.-W.; QIU, H.-L.; LI, J.; ZHANG, G. Bioaccumulation and cycling of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in typical mangrove wetlands of hainan island, south China. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 75, n. 3, 464-475p, 2018.
<https://doi.org/10.1007/s00244-018-0548-4>

RAU, M.; BATAGLION, G. A.; MADUREIRA, L. A. S. Evaluation of geochemical biomarkers and salinity in sediment core in the Lagoa do Ribeirão in Paulo Lopes, SC. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 2, p. 201 221, 2013. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130022>

RAZA, M.; ZAKARIA, M. P.; HASHIM, N. R.; YIM, U. H.; KANNAN, N.; H. A.; S. Y. Composition and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments of Peninsular Malaysia: indication of anthropogenic input. **Environmental Earth Sciences**. v. 70, n. 6, 2425-2436p, 2013. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2279-1>

RÉGIS, C. G.; SOUZA-SANTOS, L. P.; YOGUI, G. T.; MORAES, A. S.; SCHETTINI, C. A. F. Use of *Tisbe biminiensis* nauplii in ecotoxicological tests and geochemical analyses to assess the sediment quality of a tropical urban estuary in northeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 137, 45-55p, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.011>

RIBANI, M.; BOTOLLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, 771-780p., 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>

ROBIN, S. L.; MARCHAND, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mangrove ecosystems: A review. **Environmental Pollution**, v. 311, 119959, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119959>

SARKAR, S. K. **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment cores from sundarban wetland**. In: Sarkar, S.K. (Ed.), Marine Organic Micropollutants. Springer International Publishing, 49-68p.

SRH – Secretaria de Recurso Hídricos. **Plano hidroambiental da bacia hidrográfica do Rio Ipojuca: Tomo I - Diagnóstico Hidroambiental**, v. 02/03 / Projetos Técnicos. Recife, 2010, 189p.

SUN, R.; SUN, Y.; LI, Q. X.; ZHENG, X.; LUO, X.; MAI, B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and marine organisms: Implications of anthropogenic effects on the coastal environment. **Science of the Total Environment**, v. 640–641, 264-272p, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.320>

TAM, N. F. Y., KE, L., WANG, X. H., WONG, Y. S. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. **Environmental Pollution**. v. 114, v. 2, 255-263p. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00212-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00212-8)

TOLOSA, I.; MESA, M.; ALONSO-HERNANDEZ, C. M. Steroid markers to assess sewage and other sources of organic contaminants in surface sediments of Cienfuegos Bay, Cuba. **Marine Pollution Bulletin**, v. 86, n. 1-2, p. 84 90, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.07.039>

UKALSKA-JARUGA, A.; SMRECZAK, B. The impact of organic matter on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) availability and persistence in soils. **Molecules**, v. 25, n. 11, 2470. <https://doi.org/10.3390/molecules25112470>

VAEZZADEH, V.; ZAKARIA, M. P.; BONG, C. W.; MASOOD, N.; MOHSEN MAGAM, S.; ALKHADHER, S. Mangrove oyster (*Crassostrea belcheri*) as a biomonitor species for bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from sediment of the west coast of Peninsular Malaysia. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 39, n. 5, 470-485p, 2019. <https://doi.org/10.1080/10406638.2017.1348366>

WANG, X.; YUAN, K.; YANG, L.; LIN, L.; TAM, N. F. Y.; CHEN, B.; LUAN, T. Characterizing the parent and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments of Hong Kong. **Marine Pollution Bulletin**, v.98, n. 1-2, 335-340p, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.033>

WARYSZAK, P.; PALACIOS, M. M.; CARNELL, P. E.; YILMAZ, I. N.; MACREADIE, P. I. Planted mangroves cap toxic petroleum-contaminated sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 171, 112746, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112746>

WILCKE, W. Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil. **Geoderma**, v. 141, n. 3-4, 157-166p, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.07.007>

YIM, U. H.; HONG, S. H.; HA, S. Y.; HAN, G. M.; AN, J. G.; KIM, N. S.; LIM, D.; CHOI, H. W.; SHIM, W. J. Source- and region-specific distribution of polycyclicaromatic hydrocarbons in sediments from Jinhae Bay,Korea. **Science of the Total Environment**, v. 470-471, 1485-1493p, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.069>

ZHANG, J.; CAI, L.; YUAN, D.; CHEN, M. Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in Mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v.49, 479-486p, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.02.030>

4. GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DE MANGUEZAL NO ESTUÁRIO DO RIO IPOJUCA, NE BRASIL

Resumo

Em manguezais os Elementos Terras Raras (ETRs ou REEs, em inglês) são avaliados como indicadores e traçadores de processos biogeoquímicos e na avaliação da contaminação antropogênica. Este estudo avaliou a ocorrência e o comportamento geoquímico dos REEs no solo do manguezal do estuário do Rio Ipojuca, em Pernambuco, Nordeste do Brasil. Foram analisadas amostras de solo em oito pontos ao longo do estuário, em seis profundidades, avaliando-se características físico-químicas (pH, Eh, COT, granulometria), concentração de REEs e formas de ferro (Fe). Os resultados indicaram que os solos apresentaram predominância de ambiente anóxico, com pH entre levemente ácido a neutro. As concentrações totais de REEs variaram entre 46,24 e 171,85 mg/kg, com predominância dos LREEs (La, Ce, Nd). Houve correlação positiva entre os REEs e as frações argila e silte, indicando que partículas finas favorecem a retenção desses elementos. As anomalias positivas de Ce e Eu, bem como a razão LREE/HREE >1, sugerem enriquecimento de sedimentos fluviais intemperizados. A geoquímica do ferro mostrou que os oxifídros de Fe nas camadas superficiais são importantes na imobilização dos REEs, enquanto a pirita predomina em profundidades maiores, influenciada pelas condições anóxicas. O estudo reforça a relevância do monitoramento dos REEs em ambientes de manguezal, destacando sua utilidade como indicadores de impacto ambiental e de processos biogeoquímicos associados à sedimentação e mobilidade de metais em ecossistemas costeiros.

Palavras-chave: ETRs. Monitoramento ambiental. Poluentes emergentes. Solos costeiros.

GEOCHEMISTRY OF RARE EARTH ELEMENTS IN MANGROVE SOILS OF THE IPOJUCA RIVER ESTUARY, NE BRAZIL

Abstract

In mangrove environments, Rare Earth Elements (REEs) are assessed as indicators and tracers of biogeochemical processes and for evaluating anthropogenic contamination. This study investigated the occurrence and geochemical behavior of REEs in the soil of the Ipojuca River estuary mangrove, located in Pernambuco, Northeastern Brazil. Soil samples were collected from eight points along the estuary at six depths, analyzing physicochemical characteristics (pH, Eh, total organic carbon, particle size), REE concentrations, and iron (Fe) fractions. Results indicated that the soils predominantly exhibited anoxic conditions, with pH values ranging from slightly acidic to neutral. Total REE concentrations ranged from 46.24 to 171.85 mg/kg, with a predominance of light REEs (La, Ce, Nd). A positive correlation was found between REE concentrations and clay and silt fractions, indicating that fine particles favor the retention of these elements. Positive anomalies of Ce and Eu, as well as LREE/HREE ratios greater than 1, suggest enrichment from weathered fluvial sediments. Iron geochemistry revealed that Fe oxyhydroxides in the upper soil layers are important for REE immobilization, while pyrite becomes dominant in deeper layers, influenced by anoxic conditions. The study highlights the importance of REE monitoring in mangrove environments, emphasizing their utility as indicators of environmental impact and biogeochemical processes related to sedimentation and metal mobility in coastal ecosystems.

Keywords: REEs. Environmental monitoring. Emerging pollutants. Coastal soils.

4.1. Introdução

O manguezal é um importante ecossistema costeiro de transição entre o ambiente marinho e terrestre de regiões tropicais e subtropicais. Estão sujeitos a ampla variação de parâmetros físico-químicos promovido pelo regime das marés, correntes fluviais e pelos produtos por elas transportados. Ecossistema dinâmico, complexo e elencado entre os mais produtivos do globo, oferece condições de suporte e sustentação à uma diversidade de espécies vegetais e animais e presta valiosos serviços ecossistêmicos ao planeta (ARAÚJO et al., 2021; BERNARDINO et al., 2021; FREITAS et al., 2021).

A dinâmica dos solos de manguezal é regida por intensas variações redox impulsionadas pelas marés, que criam um ambiente altamente reativo e influenciam diretamente o comportamento de diversos elementos. Ferro (Fe) e enxofre (S) desempenham papéis centrais nesse sistema, pois em ambientes anóxicos, a atividade de bactérias redutoras de sulfato leva à formação de sulfetos metálicos como a pirita, alterando a disponibilidade de Fe, P e metais pesados (FERREIRA et al., 2007; NÓBREGA et al., 2013; QUEIRÓZ et al., 2018; 2021). O carbono orgânico, abundante devido à alta produtividade vegetal e à lenta decomposição, interage com minerais e contribui para a imobilização ou liberação de nutrientes e contaminantes. Elementos potencialmente tóxicos são frequentemente retidos em fases sólidas, mas podem ser mobilizados por mudanças no potencial redox e no pH. Elementos Terras Raras (ETRs), por sua vez, apresentam afinidade por matéria orgânica e óxidos de Fe/Mn, sendo sua mobilidade condicionada pelas mesmas variáveis redox e pela dinâmica de complexação com ligantes (FREITAS et al., 2021; MANDAL et al., 2019; SAPPAL et al., 2014).

Embora possam ter origem litogênica, tem-se aumentado indiscriminadamente o aporte de elementos terras raras no ambiente devido à urbanização crescente das terras e as intensas atividades industriais e agrícolas cada vez mais tecnológicas (aqui nos referiremos a estes elementos como REE, do inglês “rare earth elements”). Esses elementos podem tornar-se potencialmente tóxicos, sobretudo, em função da sua natureza não biodegradável e bioacumulação, representando sérios riscos aos ecossistemas quando em altas concentrações (ALVES BISPO et al., 2021; ANDRADE et al., 2021).

Os REEs compreendem um conjunto de 15 elementos constituídos pela família dos lantanídeos acrescido do escândio (Sc) e o ítrio (Y), são ainda divididos em REEs leves - LREE “light rare earth elements” (lantâncio - La, cério - Ce, praseodímio - Pr, neodímio - Nd, promécio

- Pm, samário - Sm e európio - Eu) e REEs pesados - HREEs “heavy rare earth elements” (gadolínio - Ga, térbio - Tb, disprósio - Dy, hólmlio - Ho, érbio - Er, túlio - Tm, itérbio - Yb, lutécio - Lu e ítrio - Y). Em ambientes aquáticos são amplamente conhecidos como poluentes emergentes, pois são elementos usados em produtos de alta tecnologia, por isso espera-se que nesses ambientes sua vasta ocorrência não seja natural. Em decorrência das propriedades físico-químicas semelhantes, como baixa solubilidade e possibilidade de prever seu comportamento, os REEs em manguezais são também avaliados como indicadores e traçadores de processos biogeoquímicos e na avaliação da contaminação antropogênica (ALHASSAN; ALJAHDALI, 2021; MANDAL et al., 2019; SAPPAL et al., 2014; SILVA et al., 2018)

Os sedimentos fluviais, sejam de leito ou suspensos, quando transportados governam a transferência de REEs que chegam ao estuário e, de acordo com as condições ambientais expostas e características desses sedimentos, podem resultar na contaminação dos manguezais, principalmente quando oriundo de uma bacia hidrográfica já contaminada. Como frequentemente os manguezais são locais de sedimentação, são considerados importantes sumidouros desses elementos, bem como uma barreira biogeoquímica à sua exportação para o oceano (FANG et al., 2023).

O papel dos sedimentos como transportadores e como as fontes potenciais de REEs em manguezais é bem conhecido. Nesses ambientes, os estudos de abundância, composição e padrões de distribuição desses elementos associados a dinâmica dos constituintes que os regulam são úteis e importantes para compreender a origem dos elementos que chegam aos manguezais e determinação de processos específicos envolvidos em seu transporte. Além disso, compreender os mecanismos envolvidos em sua liberação, coprecipitação e/ou adsorção permite identificar alterações importantes ocorridas nesses locais, como impactos antrópicos significativos (FREITAS et al., 2021; SAPPAL et al., 2014).

Este trabalho tem por objetivos quantificar a deposição de REEs em solos de manguezal e no curso do exultório do rio, identificando fatores que possam governar sua distribuição e avaliar o papel das formas de Fe e S na disponibilidade desses elementos no ecossistema do manguezal.

4.2. Material e Métodos

4.2.1. Área de estudo

A área de estudo foi o manguezal do estuário do Rio Ipojuca em Pernambuco – NE Brasil. A bacia hidrográfica desse rio é uma das mais importantes para o Estado de Pernambuco em valores econômicos, ambientais e sociais; no geral, apresenta um elevado grau de degradação da sua vegetação, incluindo as margens de seus rios, nascentes e reservatórios. As áreas marginais são ocupadas frequentemente por cultivos de cana-de-açúcar, policultura e pecuária, além da ocupação urbana e industrial.

Entre as principais fontes de degradação ambiental está a poluição vinda do lixo urbano e industrial, que contamina águas superficiais e subterrâneas. Além disso, a substituição da cobertura vegetal original por cultivos acarreta na perda da proteção dos solos e da capacidade de infiltração, levando ao assoreamento dos leitos dos rios (APAC, 2013).

O manguezal do estuário encontra-se com alto risco de degradação e poluição devido a construção do complexo industrial portuário de Suape, onde ao menos 600 ha de manguezal já foram impactados. As intervenções realizadas modificaram completamente a paisagem e a dinâmica costeira, suprimindo grande parte dos manguezais, o que resultou em mudanças no regime das marés, alteração da cadeia trófica marinha, poluição dos recursos hídricos e contaminação do solo, fauna e flora (ICMBio, 2018; SRH, 2010).

As condições acima citadas também têm impactado a vida e sobrevivência dos moradores ribeirinhos que vem perdendo cada vez mais espaço perante a exploração turística e imobiliária na região, como também pelo risco aumentado de danos à saúde decorrente da ação de potenciais contaminantes. Além disso, esse foi um dos locais atingidos pelo derrame de óleo que ocorreu na costa nordestina entre 2019 e 2020, resultando em aumento na possibilidade de contaminação por REEs nessa área.

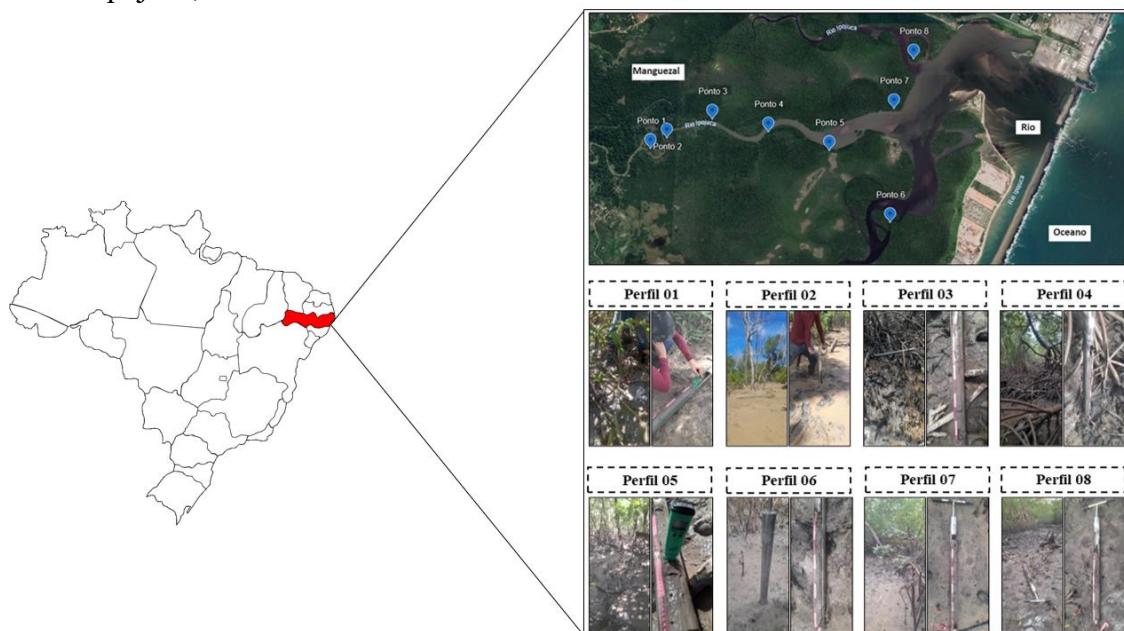
4.2.2. Coletas das amostras

No manguezal do estuário do Rio Ipojuca (Figura 8), foram selecionados oito pontos para a coleta das amostras de solo ao longo do curso do rio com uma distância de aproximadamente 10 m da margem (Figura 1). Em cada ponto, coletaram-se três perfis de solo com auxílio de um trado de aço inox semiaberto adaptado para coleta de solos alagados. Após a coleta os perfis de solos foram seccionados em seis camadas: 0-5, 5-10, 10-20, 20-40, 40-70

e 70+ cm. Em cada camada, ainda em campo, foi determinado o potencial redox (Eh) com um equipamento de potencial de oxido-redução (ORP) portátil contendo um eletrodo de platina previamente calibrado. A aferição do pH também foi realizada no local de coleta com a prévia aferição do equipamento em soluções padrões de pH 4,0 e 7,0.

As amostras foram colocadas em sacos plásticos, acondicionadas hermeticamente em caixa térmica e mantidas sob refrigeração para minimizar a oxidação.

Figura 8. Localização dos pontos coletados para amostragem de solo no manguezal do estuário do Rio Ipojuca, Pernambuco.



4.2.3. Análise granulométrica do solo

Antes da análise granulométrica, foram realizadas nas amostras de solo sucessivas lavagens com etanol (60%) para eliminação dos sais e oxidação da matéria orgânica com H_2O_2 . A determinação das frações granulométricas do solo seguiu a metodologia desenvolvida por Almeida (2008), denominada de método da micropipeta. Em um tubo de plástico com capacidade de 50 mL foi pesado 4 g de terra fina seca em estufa (TFSE) a 105 °C e adicionado 40 mL de solução dispersante (4 g L^{-1} de NaOH + 10 g L^{-1} de hexametafosfato de sódio). Agitou-se em mesa agitadora horizontal a 120 rpm durante 16 h.

Em seguida, os tubos foram deixados em repouso por 2 h em temperatura ambiente (~23 °C). Logo após, completou-se o volume para 50 mL com água destilada e agitou-se com bastão de vidro para homogeneização da suspensão de solo. No exato momento após agitação,

iniciou a contagem do tempo para sedimentação das partículas. O cálculo deste tempo para que partículas maiores de 2 μm sedimentem a uma profundidade de 5,0 cm foi obtido conforme a lei de Stokes por meio da equação abaixo:

$$t = (18 \eta_s h) / g (\rho_p - \rho_l) X^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde,

t = tempo (s) que determina o momento da coleta fração argila a uma determinada temperatura; g = aceleração da gravidade (cm s^{-2});

η_s = viscosidade da solução em função da temperatura (g cm s^{-1});

h = profundidade da coleta (cm);

ρ_p = densidade da partícula (g cm^{-3});

ρ_l = densidade da solução (g cm^{-3});

X = diâmetro da partícula (cm).

Logo após, coletou-se com uma pipeta automática uma alíquota de 5,0 mL da suspensão a uma profundidade de 5 cm e transferiu-se para bêquer. A amostra foi então levada para estufa a 105 °C por 24 h para obter a massa da argila juntamente com a massa do dispersante. Preparou-se também uma prova em branco, adotando-se os mesmos procedimentos, sem a adição da amostra de solo. O conteúdo da fração argila foi calculado pela equação abaixo:

$$\% \text{ Argila} = [(V_t / V_p) \times ((M_a - M_b) / M_{TFSE})] \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde,

% Argila = conteúdo da fração argila (%);

V_t = volume total (50 mL);

V_p = volume pipetado em 5,0 mL;

M_a = massa seca (g) a 105 °C de argila em 5,0 mL da suspensão;

M_b = massa seca (g) a 105 °C da prova em branco em 5,0 mL da suspensão;

M_{TFSE} = massa seca de solo seca em estufa pesada inicialmente (4 g).

Em seguida, a fração areia foi calculada pela Eq. 3, sendo determinada após peneiramento de aço inoxidável em malha de 53 μm de abertura. A fração silte foi então calculada pela diferença de entre o total de partículas na TFSE e a soma das frações areia e argila.

$$\text{Areia (\%)} = [(\text{massa de areia peneirada (g) e seca a } 105^{\circ}\text{C} / \text{massa de TFSE inicial (g)}) \times 100]$$

(Eq. 3)

4.2.4. Determinação do carbono orgânico total do solo

Antes de determinar o carbono orgânico total do solo (COT) foi realizada a remoção do carbono inorgânico usando 1 mol L⁻¹ de HCl. O COT foi então determinado usando um analisador elementar (LECO 144 SE-DR).

4.2.5. Determinação dos REEs

A extração dos REEs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Sc e Y) foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Estévez Alvarez et al. (2001). Inicialmente 0,5 g de amostra de solo, seca em estufa a 30°C e peneirada em malha de 150 mesh, foi colocada em béquer de teflon e digerida em 10 mL de HF em sistema de repouso de 12 h. Em seguida, foi adicionado 5 mL de HNO₃ e 5 mL de HClO₄ sob aquecimento a 180°C, esta etapa foi repetida para garantir a dissolução total das amostras. Após, o extrato foi dissolvido em 5 mL de HCl e diluído em água deionizada até completar o volume do balão volumétrico de 25 mL. Para garantir o controle de qualidade das análises foram realizadas calibrações de curvas analíticas, ácidos de alta pureza, análise de branco e materiais de referência padrão (SEM 2709 Montana Soil, National Institute of Standards and Technology, NIST, 2002).

As concentrações dos REEs foram determinadas por meio da espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivo acoplado (ICP-OES/Optima DV7000, Perkin Elmer) com um sistema de câmara ciclônica acoplado para aumentar a precisão das leituras.

As concentrações de REE foram normalizadas com base no xisto australiano pós-arqueano, Post-Archean Australian Shale (PAAS), (McLennan, 2001; Taylor and McLennan, 1985). Além disso, foi quantificado o fracionamento entre LREEs e HREEs de acordo com a razão HREE/LREE, e as anomalias Ce [(CeN/(LaN*PrN)0,5] e anomalias Eu [(EuN/(SmN*GdN)0,5] foram calculadas de acordo com Compton et al. (2003), onde “N” corresponde a valores normalizados. Eu e Ce exibem estados +2 e +4, respectivamente, e são considerados instáveis em estados +3. Essa diferença de Eu e Ce em relação aos outros REEs é responsável pelo comportamento anômalo desses dois elementos. Razões de Eu/Eu* e Ce/Ce* com valor de 1, indicam que os elementos não são fracionados em relação às composições do

padrão natural. Um valor abaixo de “1” (anomalia negativa) representa depleção, um valor acima de “1” (anomalia positiva) enriquecimento comparado à PAAS.

4.2.6. Extração sequencial de ferro

A extração sequencial de Fe da fase sólida foi feita de acordo com os procedimentos metodológicos de Ferreira et al. (2007) e Otero et al. (2009), o qual é realizado através de seis extrações sequenciais, descritas abaixo.

F1 – Fe solúvel e Trocável (FeEX): extraída com 30 mL de solução de cloreto de magnésio 1 mol L⁻¹ a pH 7. As amostras foram agitadas por 30 min e centrifugada por 30 min a 10.000 rpm.

F2 – Fe associado a carbonatos (FeCA): extraída com 30 mL de solução de acetato de sódio 1 mol L⁻¹ a pH 5. As amostras foram agitadas por 5 h e centrifugada por 30 min a 10.000 rpm.

F3 – Fe associado à ferridrita (FeFR): extraída com 30 mL de solução de hidroxilamina + ácido acético 25% (v/v) 0,04 mol L⁻¹. As amostras foram agitadas por 6 h a 30 °C e centrifugada por 30 min a 10.000 rpm.

F4 – Fe associado à lepidocrocita (FeLP): extraída com 30 mL de solução de hidroxilamina + ácido acético 25% (v/v) 0,04 mol L⁻¹. As amostras foram agitadas por 6 h a 96 °C e centrifugada por 30 min a 10.000 rpm.

F5 – Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (goetita e hematita) (FeCR): extraída com 20 mL de solução de citrato de sódio 0,25 mol L⁻¹ + bicarbonato de sódio 0,11 mol L⁻¹ com 3g de ditionito de sódio. As amostras foram agitadas por 30 min a 75 °C e centrifugada por 30 min a 10.000 rpm.

F6 – Fe associado à pirita (FePy): extraída com 10 mL de solução concentrada de ácido nítrico. As amostras foram agitadas por 2 h e lavada com 15 mL de água ultra pura.

Entre cada extração, as amostras foram lavadas com 20 mL de água ultra pura e logo após foram centrifugadas. A concentração de Fe em cada fração foi de terminada usando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivo acoplado (ICP-OES). A concentração de Fe pseudo-total foi calculada somando-se as frações de F1 a F6.

4.2.7. Análise estatística

Foram realizadas análises descritivas e correlações entre os REEs e os atributos do solo avaliados por meio do coeficiente de correlação de Spearman (r), este método foi adotado pois os dados não seguem distribuição normal. As análises estatísticas foram realizadas no software Origin 8.0.

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Propriedades físicas e químicas do solo

Os parâmetros pH, Eh, COT, frações granulométricas em profundidades ao longo dos perfis de solo do manguezal estudado são apresentados na Tabela 4. Os solos apresentaram pH ácido a próximos da neutralidade, com variação de 6,37 (P03) a 7,37 (P06), a maior variação dentro do perfil ocorre em P04 (0,57) e a menor em P01 (0,06). No geral, a maioria dos solos de manguezal apresenta pH entre 6 e 7, mas pode variar de 5 (em locais mais ácidos) até valores levemente alcalinos, dependendo da profundidade do solo (DOOKIE; JAIKISHUN; ANSARI, 2023). Hilmi; Sari e Setijanto (2019) relataram que a faixa ideal de pH para o crescimento de mangues, se encontra entre 6,0 e 8,5. Enquanto, Dookie; Jaikishun e Ansari (2023) relataram a faixa crítica de pH que altera a disponibilidade de metais em solos de manguezal está principalmente abaixo de 6,0 (liberação tóxica) e acima de 7,5 (precipitação e baixa biodisponibilidade), assim um pH ideal para manter equilíbrio e evitar toxicidade está entre 6,0 e 7,5. É possível observar um aumento no pH à maiores profundidades (Tabela 4), acúmulo de bases catiônicas nas camadas profundas, associadas a processos de adsorção ou lixiviação, assim como redução no Eh, como observado, contribuem para elevar o pH em profundidade (BOMFIM et al., 2015).

Tabela 4. Propriedades físico-químicas em profundidade de perfis de solo do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.

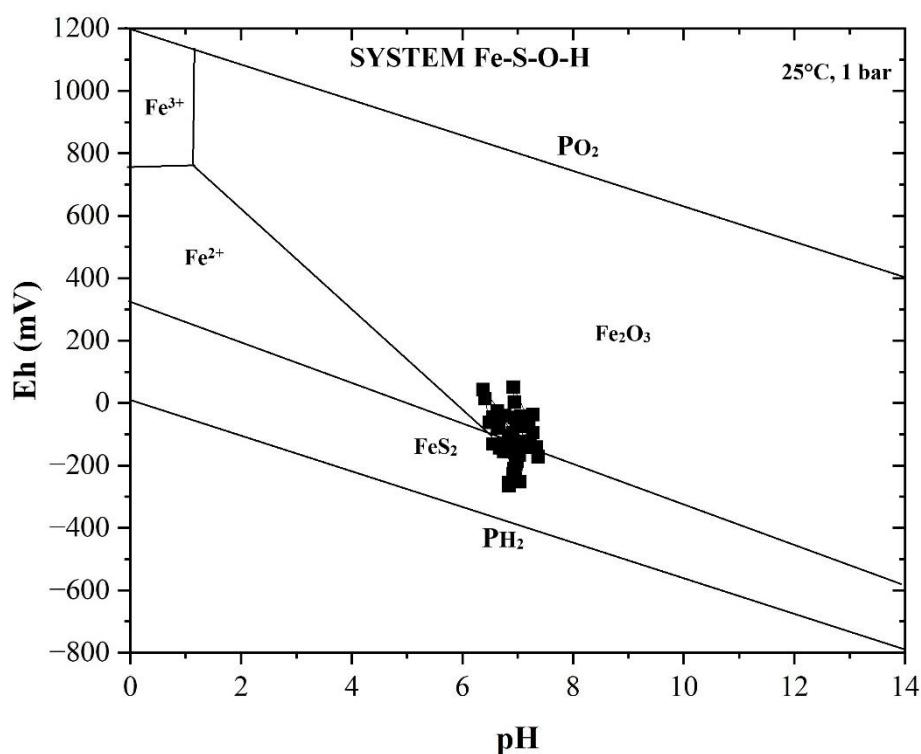
	cm Camadas	%					
		pH	Eh	COT	Areia	Silte	Argila
P01	0-5	6,93	-210	2,62	31	17	53
	5-10	6,94	-209	2,32	38	12	50
	10-25	6,98	-186	2,71	41	10	49
	25-40	6,96	-197	2,93	32	15	53
	40-70	6,93	-211	3,45	35	20	44
	70+	6,92	-226	2,99	73	19	8

	0-5	6,84	-255	3,38	26	20	54
	5-10	6,84	-266	3,62	43	10	47
P02	10-25	6,92	-237	3,54	37	26	37
	25-40	7,04	-252	3,69	21	32	46
	40-70	7,16	-136	3,90	17	29	54
	70+	7,16	-129	4,64	25	31	44
	0-5	6,37	43	3,43	62	15	24
	5-10	6,41	14	3,30	67	14	18
P03	10-25	6,49	-62	2,94	67	28	5
	25-40	6,55	-131	3,44	56	38	5
	40-70	6,84	-105	4,13	71	9	20
	70+	6,91	-95	2,54	76	4	20
	0-5	6,63	-26	4,52	12	40	48
	5-10	6,76	-41	4,60	9	35	56
P04	10-25	6,94	-46	4,49	14	34	52
	25-40	7,06	-43	4,39	13	29	59
	40-70	7,16	-48	4,17	9	27	64
	70+	7,20	-54	4,57	8	36	56
	0-5	6,92	51	3,32	74	17	9
	5-10	6,94	3	2,54	73	20	6
P05	10-25	6,97	-74	2,73	63	32	4
	25-40	7,03	-166	3,30	56	17	27
	40-70	7,10	-75	2,95	68	14	18
	70+	7,19	-59	2,79	85	8	7
	0-5	7,27	-37	3,96	64	9	27
	5-10	7,27	-95	4,01	60	5	34
P06	10-25	7,34	-142	3,25	62	4	34
	25-40	7,37	-171	3,71	64	2	34
	40-70	7,25	-142	3,60	69	12	19
	70+	7,22	-122	5,15	82	12	5
	0-5	6,95	-158	4,77	72	6	22
	5-10	6,94	-146	5,67	71	5	23
P07	10-25	6,85	-156	4,77	73	8	19
	25-40	6,83	-152	3,47	79	16	6
	40-70	6,75	-154	3,04	74	7	19
	70+	6,67	-143	3,48	76	9	15
	0-5	6,55	-45	4,60	72	3	44
	5-10	6,65	-80	4,99	71	4	49
P08	10-25	6,86	-109	4,57	73	26	13
	25-40	7,05	-125	4,11	79	10	23
	40-70	6,85	-127	3,32	74	9	12
	70+	6,73	-133	2,77	76	6	13

O potencial redox (Eh) apresentou condições de ambiente anóxico, com variação de -266 mV (P02) a +43 mV (P03), com a maior variação verificada em P05 (-163 mV) e menor em P07 (-15 mV) (Tabela 4). A tendência observada é diminuição do Eh com a profundidade,

inversa ao observado com o pH. Isto ocorre porque a redução de óxidos de ferro consome prótons, provocando aumento de pH enquanto diminui o Eh. O diagrama de estabilidade de Fe-S-O-H (Figura 9), corrobora outros estudos, mostrando que solos de manguezais geralmente operam em estados subóxicos a anóxicos (região de sulfetos de ferro, como FeS_2) e pH levemente ácido (5–7), especialmente em P01, P02 e P07 e (Apêndice A). Entretanto, se houver rápida oxigenação promove a formação de óxidos de ferro amorfos e cristalinos. O balanço pH-Eh é importante pois regula a forma e mobilidade de ferro, enxofre, fósforo, carbono e outros elementos no solo de manguezal, influenciando diretamente a fixação de carbono, a ciclagem de metais e disponibilidade de nutrientes. Além disso, mudanças em pH ou Eh são sinais precoces de impacto ambiental, como drenagem, acidificação ou contaminação. Por isso, monitorar o pH e Eh auxilia na avaliação da recuperação de solos em projetos de recuperação de manguezais.

Figura 9. Diagrama Eh-pH dos perfis de solo do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil. (adaptado de Brookins, 1988).



O carbono orgânico total (COT) apresentou teores variados entre os perfis, de 2,32% (P01) a 5,67% (P07), com menor variação no teor em P04 (0,43%) e maior em P07 (2,63%) (Tabela 4). A distribuição dos valores de COT com a profundidade se apresentou irregular, comportamento característico de solos desenvolvidos em ambientes sedimentares. Mas apesar das oscilações P01, P04 e P05 são mais homogêneos, enquanto P07 e P08 há uma diminuição

no COT em profundidade. A variação nos teores de COT em manguezal é comum, pois é influenciado por diversos fatores como tipo e idade do mangue, aporte sedimentar e geomorfologia local, origem do carbono e propriedades físico-químicas do solo.

Houve oscilação nas frações granulométricas do solo, por exemplo pra a porcentagem de argila a variação foi de 4% (P05) a 64% (P05), portanto, há camadas franco-arenosas e camadas argilosas entre os perfis (Apêndice B). Apesar da variação entre os perfis e até mesmo ao longo do perfil, observou uma tendência de aumento no tamanho da fração granulométricas com a profundidade, ou seja, menor teor de argila nas camadas mais internas do perfil. A variação nas frações granulométricas releva um ambiente com oscilações importantes no aporte de sedimentos.

4.3.2. Distribuição de REEs nos perfis

As concentrações médias de REEs em solos de manguezais foram, no geral, na seguinte ordem (mg kg^{-1}) Ce > La > Nd > Y > Sc > Sm > Dy > Pr > Gd > Er ≈ Eu ≈ Tb ≈ Ho (Tabela 5). Ce, La, Nd e Y são comumente relatados como os mais abundantes em manguezais urbanos (SHEN et al., 2021), preservados no Brasil (ANDRADE et al., 2022; FREITAS et al., 2021) e em outros manguezais tropicais (MANDAL et al., 2019; SAPPAL et al., 2014). Ce, La e Nd também foram os REEs mais abundantes em sedimento suspensos e de leito do Rio Ipojuca (SILVA et al., 2018). Em relação ao ΣREEs , foram observados valores semelhantes entre os perfis com teor máximo de $171,85 \text{ mg kg}^{-1}$ e mínimo de $46,24 \text{ mg kg}^{-1}$, os quais são teores semelhantes observados em alguns manguezais relatados anteriormente, inclusive em manguezais preservados, mas acima de outros (ALJAHDALI; ALHASSAN, 2022) relatados na literatura. A concentração média de ΣREEs nos perfis corroboram os valores encontrados por Silva et al. (2018) para sedimentos em suspensão e de leito. Há destaque para o P05 que apresentou os menores teores observados. No geral, não foi observado redução ou acréscimo nos teores com a profundidade (Tabela 5) Isto pode indicar fontes diferentes na origem desses contaminantes.

Tabela 5. Teores médios de REEs e desvio padrão para as amostras de solo ao longo dos perfis no manguezal estudado (n = 3).

REEs (mg kg^{-1})															
	cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Sc	Y	ΣREE
P01	0-5	25,07±	55,98±	1,35±	18,43±	3,52±	0,47±	0,01±	0,38±	1,47±	0,32±	0,55±	8,10±	5,12±	120,75
		16,65	33,11	1,59	12,19	2,87	0,29	0,01	0,24	0,95	0,20	0,30	7,90	3,63	
	5-10	33,33±	73,90±	2,12±	25,20±	5,08±	0,63±	0,01±	0,52±	1,98±	0,43±	0,73±	4,35±	7,03±	155,33
		16,37	32,70	1,50	12,11	2,51	0,31	0,01	0,25	0,95	0,21	0,34	2,06	3,37	
	10-25	35,15±	75,30±	1,80±	24,97±	5,20±	0,65±	0,01±	0,58±	2,00±	0,45±	0,77±	4,48±	7,52±	158,87
		14,55	30,62	0,91	10,32	2,34	0,26	0,01	0,25	0,87	0,17	0,32	1,42	3,26	
	25-40	36,17±	76,20±	1,83±	26,05±	5,28±	0,67±	0,02±	0,42±	2,10±	0,47±	0,77±	4,45±	7,73±	162,15
		14,83	31,32	1,20	10,41	2,52	0,28	0,01	0,33	0,91	0,19	0,32	1,92	3,82	
P02	40-70	31,77±	69,02±	1,35±	22,62±	4,47±	0,63±	0,01±	0,45±	1,88±	0,40±	0,73±	3,95±	7,18±	144,46
		13,71	29,59	1,00	9,52	2,10	0,29	0,01	0,36	0,86	0,17	0,29	1,70	3,17	
	70+	27,83±	57,45±	1,73±	20,55±	4,08±	0,50±	0,01±	0,50±	1,60±	0,37±	0,60±	2,87±	6,05±	124,14
		10,95	23,13	0,85	7,84	1,90	0,17	0,01	0,31	0,69	0,14	0,22	1,14	2,60	
	0-5	37,78±	80,70±	1,68±	27,70±	5,55±	0,73±	1,00±	0,58±	2,15±	0,55±	0,80±	4,60±	8,05±	171,85
		0,74	1,56	0,04	1,06	0,21	0,04	0,57	0,11	0,14	0,07	0,00	0,42	0,07	
	5-10	36,30±	76,65±	1,87±	27,43±	5,45±	0,52±	1,70±	0,60±	2,05±	0,52±	0,77±	3,68±	7,42±	165,08
		4,76	8,23	0,94	2,55	0,58	0,05	1,08	0,15	0,15	0,10	0,06	0,68	1,15	
	10-25	36,48±	76,82±	1,85±	27,42±	5,48±	0,70±	1,72±	0,53±	2,08±	0,53±	0,78±	4,27±	7,78±	166,45
		3,76	9,27	0,10	1,76	0,49	0,10	0,98	0,12	0,29	0,08	0,12	0,78	1,46	
P03	25-40	34,58±	73,68±	1,72±	25,90±	5,17±	0,70±	1,38±	0,52±	2,07±	0,50±	0,80±	4,48±	7,75±	159,25
		10,09	22,86	0,50	6,19	1,36	0,17	1,20	0,14	0,53	0,13	0,17	1,23	2,17	
	40-70	29,77±	63,83±	1,28±	22,75±	4,43±	0,63±	0,55±	0,48±	1,85±	0,50±	0,77±	3,38±	7,00±	137,23
		1,89	5,06	0,34	0,65	0,25	0,03	0,58	0,25	0,18	0,09	0,10	0,38	1,08	
	70+	28,53±	63,02±	1,18±	23,30±	4,53±	0,62±	0,63±	0,48±	1,90±	0,42±	0,77±	3,43±	7,07±	135,88
		9,08	20,89	0,69	5,55	1,22	0,16	0,81	1,22	0,46	0,12	0,16	1,53	1,89	
	0-5	33,47±	69,32±	1,55±	23,63±	4,80±	0,68±	2,00±	0,52±	1,95±	0,47±	0,77±	4,43±	7,77±	151,35
		2,62	6,71	0,09	1,85	0,35	0,08	0,20	0,08	0,13	0,03	0,06	0,35	0,56	
	5-10	28,53±	65,73±	1,03±	16,07±	4,48±	1,12±	0,92±	0,48±	1,45±	0,50±	0,67±	4,02±	7,03±	132,03

P04	10-25	8,65	8,47	0,59	13,39	0,51	0,77	0,78	0,08	0,87	0,13	0,14	0,45	0,74
		22,10±	63,63±	1,10±	21,37±	4,40±	0,57±	1,88±	0,42±	1,73±	0,42±	0,67±	3,73±	6,73± 128,75
		16,68	3,84	0,23	1,44	0,28	0,03	0,43	0,08	0,10	0,03	0,03	0,18	0,38
		34,40±	72,03±	1,35±	24,40±	5,03±	0,70±	2,12±	0,53±	2,03±	0,47±	0,80±	4,50±	7,97± 156,33
		0,30	1,06	0,22	0,17	0,10	0,00	0,58	0,08	0,08	0,03	0,05	0,23	0,19
	25-40	23,87±	49,35±	0,53±	17,43±	3,30±	0,43±	1,02±	0,38±	1,40±	0,32±	0,55±	2,82±	5,50± 106,90
		3,62	9,05	0,23	3,42	0,52	0,10	0,23	0,06	0,26	0,03	0,09	0,60	0,92
	40-70	20,93±	40,12±	0,40±	15,03±	2,92±	0,40±	1,47±	0,28±	1,25±	0,30±	0,55±	2,27±	3,72± 89,63
		3,50	7,06	0,30	1,76	0,53	0,09	0,20	0,10	0,18	0,05	0,13	0,70	3,17
	P05	0-5	25,03±	55,60±	0,78±	19,53±	4,00±	0,60±	0,00±	0,48±	1,88±	0,47±	0,78±	5,07± 7,12± 121,35
		9,83	21,17	1,15	7,30	1,42	0,22	0,00	0,19	0,64	0,12	0,24	1,68	2,45
		26,98±	61,23±	0,73±	21,75±	4,38±	0,67±	0,07±	0,55±	1,97±	0,50±	0,77±	4,58±	7,12± 131,30
		5,03	9,45	0,65	3,05	0,70	0,08	0,12	0,09	0,35	0,10	0,15	0,70	1,51
		32,40±	74,65±	1,10±	24,72±	4,90±	0,77±	0,77±	0,57±	2,13±	0,52±	0,77±	4,75±	7,83± 155,87
		12,01	21,42	0,96	8,42	1,29	0,24	0,78	0,24	0,78	0,19	0,28	1,86	3,18
		19,37±	44,32±	0,45±	16,85±	3,32±	0,50±	0,23±	0,40±	1,43±	0,40±	0,58±	3,27±	5,15± 96,27
		10,06	23,78	0,51	6,50	1,20	0,23	0,28	0,15	0,75	0,22	0,28	1,98	2,75
		30,90±	67,10±	1,12±	22,95±	4,58±	0,70±	0,02±	0,55±	2,07±	0,52±	0,80±	5,12±	7,88± 144,30
		7,92	18,20	1,10	6,53	1,23	0,22	0,03	0,13	0,52	0,13	0,18	1,11	1,97
	25-40	29,08±	63,38±	1,00±	21,83±	4,18±	0,67±	0,10±	0,55±	1,93±	0,48±	0,77±	4,68±	7,42± 136,12
		9,57	20,74	0,90	7,56	1,40	0,21	0,17	0,14	0,59	0,10	0,16	0,98	2,09
		0-5	18,83±	38,98±	0,55±	14,22±	2,82±	0,33±	0,88±	0,33±	1,15±	0,27±	0,47±	1,95± 4,08± 84,87
		7,66	16,83	0,52	5,09	1,15	0,14	1,12	0,19	0,48	0,12	0,20	1,13	2,27
		5-10	13,88±	29,75±	0,18±	10,88±	2,02±	0,27±	0,13±	0,23±	0,82±	0,18±	0,33±	1,45± 2,82± 62,95
	40-70	1,37	2,58	0,10	0,95	0,25	0,03	0,23	0,03	0,10	0,03	0,03	0,10	0,20
		14,72±	30,83±	0,23±	11,38±	2,10±	0,30±	0,02±	0,25±	0,88±	0,18±	0,37±	1,55±	3,07± 65,88
		2,93	5,22	0,28	2,58	0,58	0,05	0,03	0,05	0,25	0,03	0,08	0,31	0,63
		14,52±	30,17±	0,42±	11,53±	2,03±	0,30±	0,00±	0,28±	0,87±	0,20±	0,37±	1,55±	3,12± 65,35
	10-25	5,28	9,83	0,36	0,36	0,86	0,10	0,00	0,08	0,35	0,05	0,13	0,55	1,108
		15,68±	32,20±	0,52±	12,10±	2,10±	0,32±	0,00±	0,30±	0,95±	0,22±	0,37±	1,68±	3,30± 69,73
	70+	3,06	5,48	0,46	0,46	0,52	0,06	0,00	0,05	0,17	0,03	0,06	0,21	0,44

P06	70+	11,30± 3,77	22,98± 8,04	0,15± 0,26	5,14± 0,26	1,43± 0,45	0,22± 0,08	0,00± 0,00	0,22± 0,08	0,70± 0,26	0,17± 0,08	0,28± 0,10	1,13± 0,46	2,52± 0,81	46,24
	0-5	29,52± 2,14	62,35± 5,96	1,40± 0,18	21,48± 2,43	4,32± 0,41	0,62± 0,06	1,45± 0,13	0,55± 0,09	1,78± 0,13	0,43± 0,03	0,70± 0,05	4,18± 0,45	7,05± 0,68	135,83
	5-10	28,63± 5,44	59,47± 10,17	1,17± 0,30	20,27± 3,38	4,15± 0,71	0,58± 0,08	1,40± 0,61	0,47± 0,15	1,70± 0,33	0,38± 0,08	0,67± 0,10	4,15± 0,61	6,72± 1,03	129,75
	10-25	29,93± 4,20	61,62± 7,20	1,30± 0,88	21,23± 3,33	4,25± 0,61	0,62± 0,08	1,12± 0,13	0,52± 0,08	1,80± 0,23	0,40± 0,05	0,73± 0,05	4,25± 0,65	7,23± 0,95	135,08
	25-40	27,78± 2,60	57,03± 4,96	1,12± 0,51	19,72± 2,01	3,98± 0,49	0,55± 0,05	1,20± 0,95	0,45± 0,00	1,68± 0,18	0,38± 0,03	0,65± 0,05	3,98± 0,43	6,58± 0,60	124,72
	40-70	23,30± 3,64	48,10± 7,65	0,60± 0,48	16,62± 2,50	3,32± 0,43	0,45± 0,09	0,57± 0,61	0,47± 0,03	1,42± 0,19	0,35± 0,05	0,60± 0,05	3,32± 0,44	5,78± 0,55	104,52
	70+	20,83± 3,24	41,88± 4,39	0,63± 0,55	15,47± 1,80	3,13± 0,45	0,40± 0,05	1,17± 0,40	0,42± 0,08	1,30± 0,15	0,30± 0,05	0,58± 0,13	3,13± 0,28	5,27± 0,79	93,62
	0-5	20,70± 0,33	43,65± 0,39	0,48± 0,28	14,87± 0,33	3,13± 0,12	0,22± 0,16	1,68± 0,25	0,32± 0,03	1,23± 0,03	0,30± 0,00	0,50± 0,05	2,95± 0,30	4,90± 0,36	94,93
	5-10	19,12± 0,81	40,72± 1,66	0,43± 0,03	14,30± 0,74	3,03± 0,25	0,05± 0,00	1,55± 0,33	0,32± 0,03	0,15± 0,10	0,27± 0,03	0,48± 0,06	2,63± 0,32	4,68± 0,45	88,73
P07	10-25	15,57± 4,50	33,18± 9,30	0,22± 0,29	11,57± 2,96	2,45± 0,63	0,08± 0,28	0,90± 0,65	0,22± 0,03	0,95± 0,26	0,25± 0,05	0,42± 0,08	2,38± 0,23	4,00± 0,79	72,18
	25-40	19,05± 13,93	39,68± 29,96	0,67± 1,15	14,30± 9,91	3,00± 2,04	0,07± 0,21	1,35± 1,63	0,27± 0,08	1,17± 0,64	0,30± 0,13	0,52± 0,16	2,73± 0,58	4,77± 2,00	87,87
	40-70	19,67± 1,15	40,15± 2,18	0,52± 0,03	14,63± 1,22	2,90± 0,20	0,17± 0,20	1,15± 1,00	0,35± 0,05	1,15± 0,05	0,27± 0,03	0,53± 0,06	2,27± 0,08	4,43± 0,16	88,18
	70+	18,57± 2,87	37,42± 6,43	0,45± 0,22	13,55± 1,92	2,78± 0,45	0,07± 0,08	1,47± 0,67	0,33± 0,06	1,10± 0,15	0,27± 0,03	0,57± 0,08	2,28± 0,18	4,70± 0,60	83,55
	0-5	25,83± 6,36	55,40± 11,44	1,05± 0,73	20,28± 4,45	4,08± 0,80	0,55± 0,13	1,03± 0,12	0,52± 0,13	1,82± 0,24	0,43± 0,03	0,73± 0,08	4,08± 0,25	7,10± 0,92	122,92
	5-10	22,57± 13,40	48,22± 26,37	0,85± 0,75	16,95± 8,62	3,58± 1,77	0,48± 0,25	0,95± 1,17	0,48± 0,20	1,63± 0,73	0,40± 0,09	0,68± 0,25	3,90± 1,17	6,45± 2,74	107,15
	10-25	29,30± 29,30	61,68± 61,68	1,18± 1,18	21,55± 21,55	4,48± 4,48	0,60± 0,60	1,02± 0,57	0,57± 1,95	1,95± 0,43	0,43± 0,78	0,78± 4,40	4,40± 7,70	135,65	

	7,94	15,08	0,87	4,85	1,00	0,13	0,75	0,13	0,31	0,06	0,08	0,26	1,06	
25-40	29,27±	61,42±	1,52±	21,30±	4,42±	0,62±	1,67±	0,52±	1,87±	0,43±	0,77±	4,05±	7,47±	130,35
	1,71	3,39	0,54	1,60	0,43	0,06	0,18	0,12	0,14	0,03	0,06	0,25	0,59	
40-70	21,82±	45,60±	0,72±	16,30±	3,38±	0,45±	1,15±	0,42±	1,45±	0,32±	0,57±	2,65±	5,53±	100,35
	6,10	14,17	0,57	4,24	0,86	0,18	0,09	0,13	0,36	0,08	0,18	0,85	1,58	
70+	24,25±	49,63±	1,18±	18,58±	3,78±	0,42±	1,78±	0,47±	1,42±	0,33±	0,55±	2,23±	5,50±	110,13
	8,84	18,35	1,26	7,56	1,45	0,12	0,84	0,16	0,52	0,06	0,09	0,28	1,17	

Tabela 6. Coeficiente de correlação de Spearman (*r*) entre as concentrações de REEs e atributos do solo em perfis do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.

	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Y	Σ REE
Coeficiente de correlação de Spearman (<i>r</i>)														
pH	-0,06	-0,05	-0,07	-0,01	-0,27	-0,13	0,01	-0,01	-0,01	-0,06	-0,08	-0,02	-0,07	-0,04
Eh	-0,27	-0,19	-0,10	-0,01	-0,06	-0,02	-0,31*	-0,29*	-0,42*	-0,05	-0,25	-0,05	-0,12	-0,27
COT	0,03	0,16	0,27	0,06	0,20	0,22	0,03	0,09	-0,11	0,20	0,07	0,23	0,22	0,06
Areia	-0,62*	-0,67*	-0,62*	-0,70*	0,34*	-0,66*	-0,57*	-0,64*	-0,42*	-0,71*	-0,59*	-0,53*	-0,58*	-0,62*
Silte	0,33*	0,39*	0,43*	0,45*	-0,31*	0,41*	0,24	0,35*	0,17	0,37*	0,33*	0,28*	0,36*	0,32*
Argila	0,55*	0,63*	0,56*	0,57*	-0,30*	0,62*	0,56*	0,60*	0,42*	0,67*	0,53*	0,53*	0,52*	0,57*

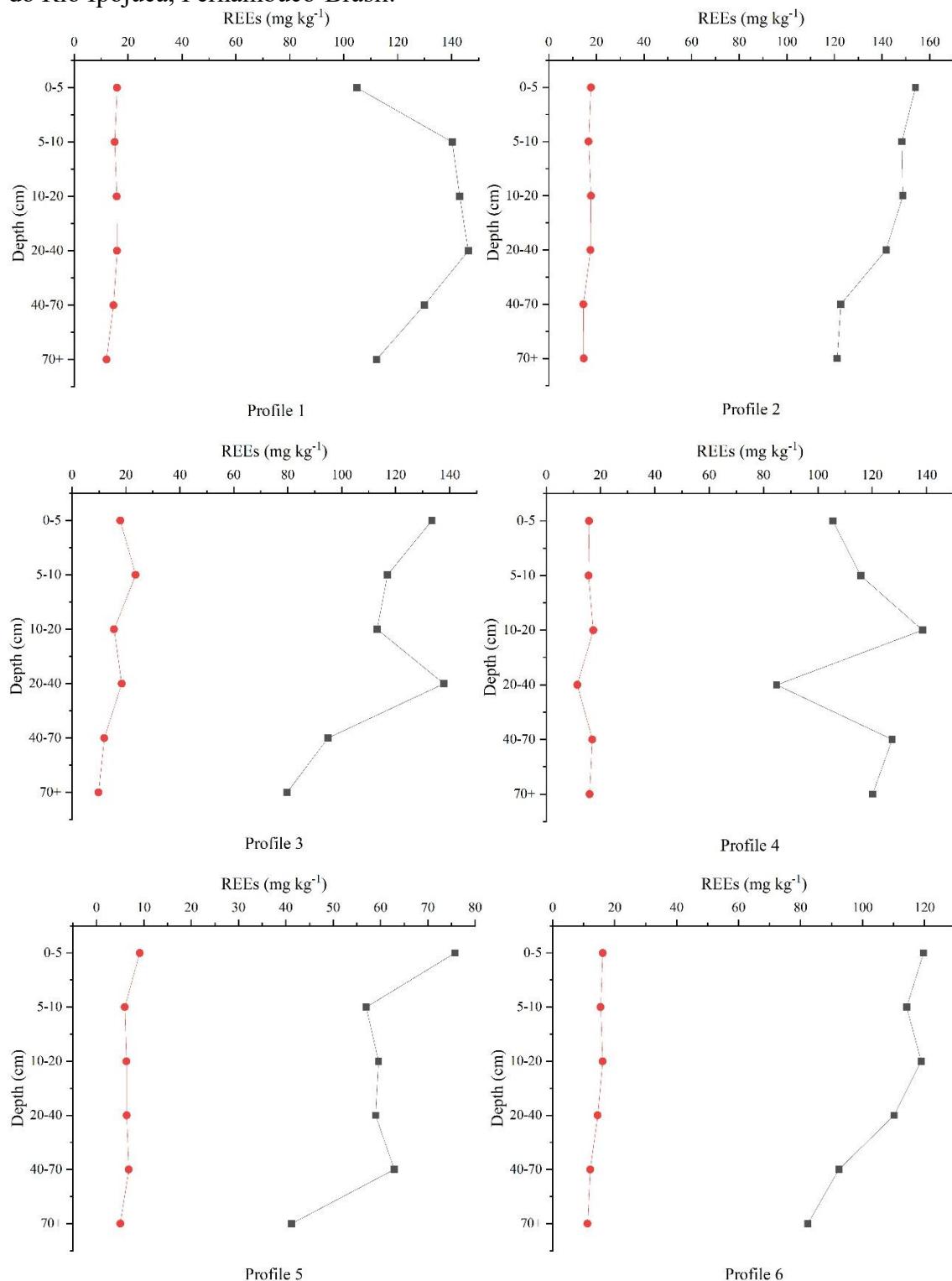
A distribuição das frações granulométricas do solo é importante por afetar a deposição de REEs nos solos, e as concentrações totais de REEs são positivamente correlacionadas com a porcentagem de partículas finas (Tabela 6). Neste estudo, a granulometria dos solos dos perfis foi composta principalmente de partículas finas na maioria das camadas, com porcentagens chegando até 92% (argila + silte; Tabela 4). Com exceção do Gd e Ho, as porcentagens de argila foram positivamente correlacionadas com os demais REEs. Em particular, o P05 comparativamente a porcentagem de argila do solo foram relativamente menores, o que pode ter reduzido a fixação de REEs.

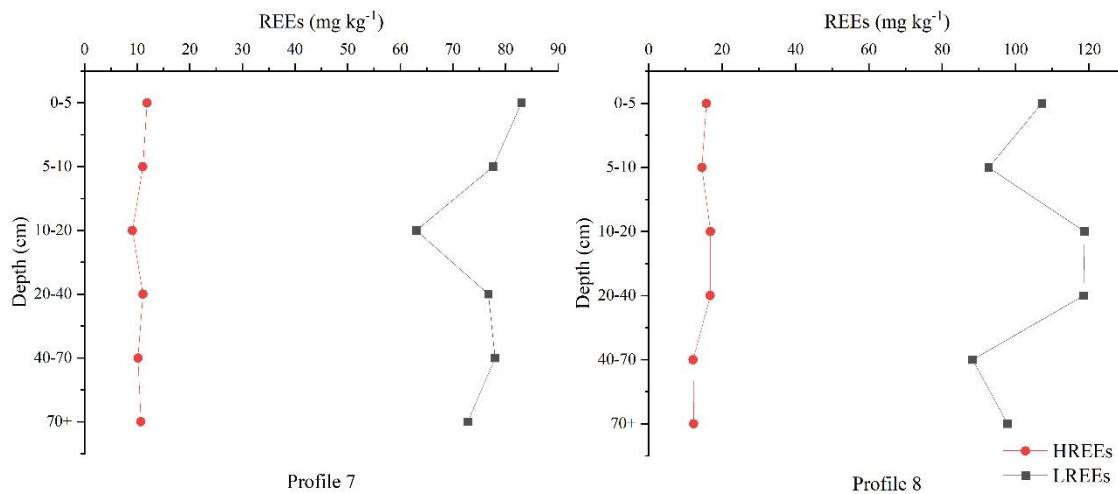
Em geral, os REEs são correlacionados com a matéria orgânica do solo de locais alagados e diferentes tipos de grupos na matéria orgânica têm diferentes locais funcionais para combinar com os REEs (DAVRANCHE et al., 2013). Em solos de manguezais, a matéria orgânica atua na adsorção e deposição de REEs (BASTAKOTI et al., 2019). No entanto, apenas para Tb ($r=0,23$), Er ($r=0,27$) e Y ($r=0,22$) observamos correlação positiva com o COT (Tabela 6), mostrando uma limitação da MO na adsorção de REEs nos solos desses perfis.

REEs podem ser bioacumulados, mas é esperado que a MO oriunda do próprio manguezal seja praticamente ausente em REE quando comparada com os sedimentos fluviais (COSTA et al., 2020). Concentrações totais de REE são menores em espécies de manguezais do que em solos (MANDAL et al., 2019). A concentração de REEs mostrou variação ao longo dos perfis, os LREEs em P2, P3, P5, P6 e P7 apresentaram uma redução com a profundidade. Entretanto, a concentração de HREEs praticamente não sofre variação ao longo dos perfis (Figura 10). Os LREEs correspondem no mínimo com 83% do total de REEs nos perfis (Apêndice C).

Estes resultados indicam que a concentração de REEs nos perfis pode relacionada ao aporte de sedimentos fluviais, dependendo diretamente da qualidade do sedimento e taxa de sedimentação. Como também, é provável que alterações geoquímicas após a sedimentação estejam redistribuindo LREEs ao longo do perfil, diferentemente de Freitas et al. (2021), que observaram poucas mudanças com a profundidade no manguezal do estuário do rio Jaguararipe.

Figura 10. Concentrações de LREEs e HREEs em profundidade de perfis de solo no manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.



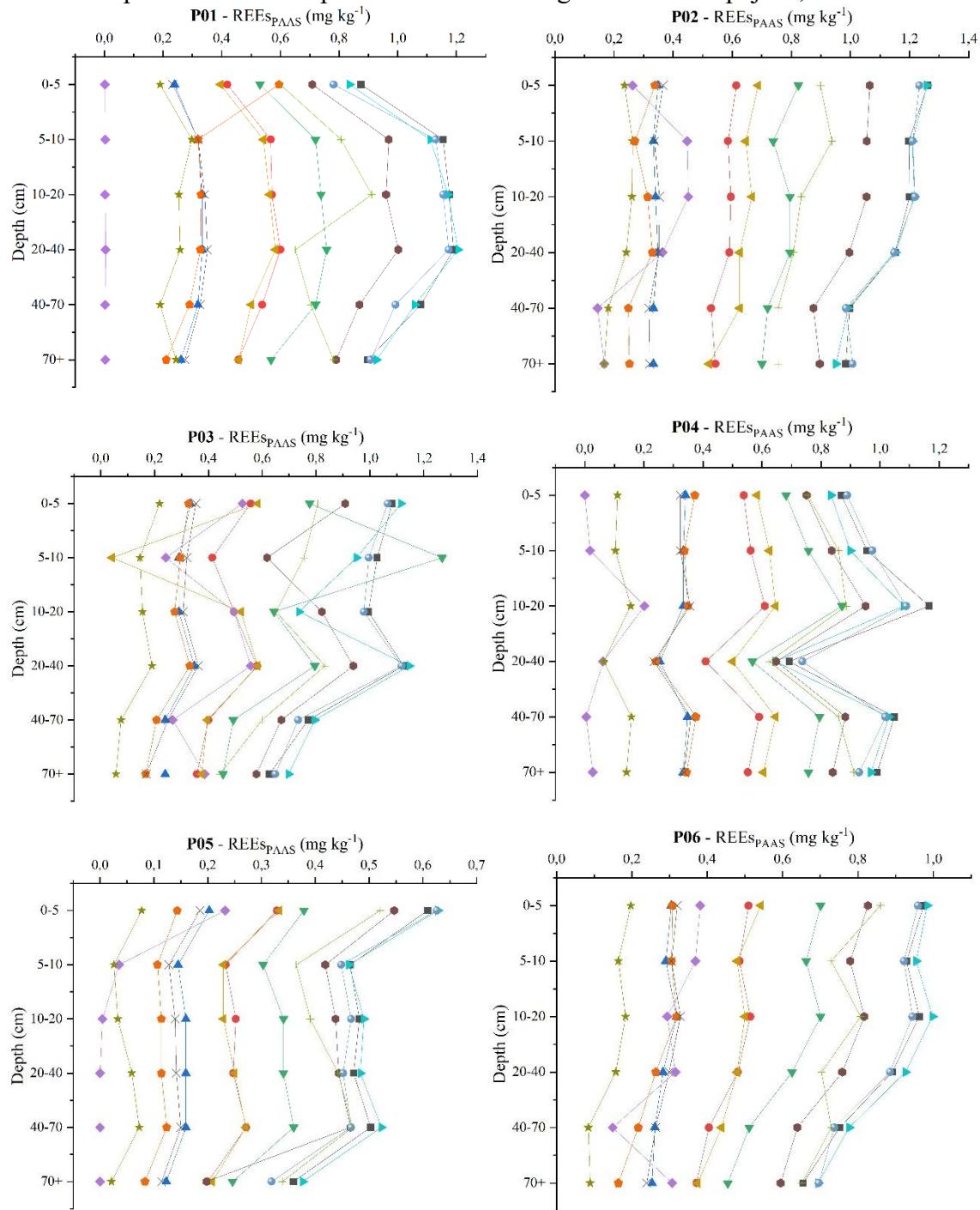


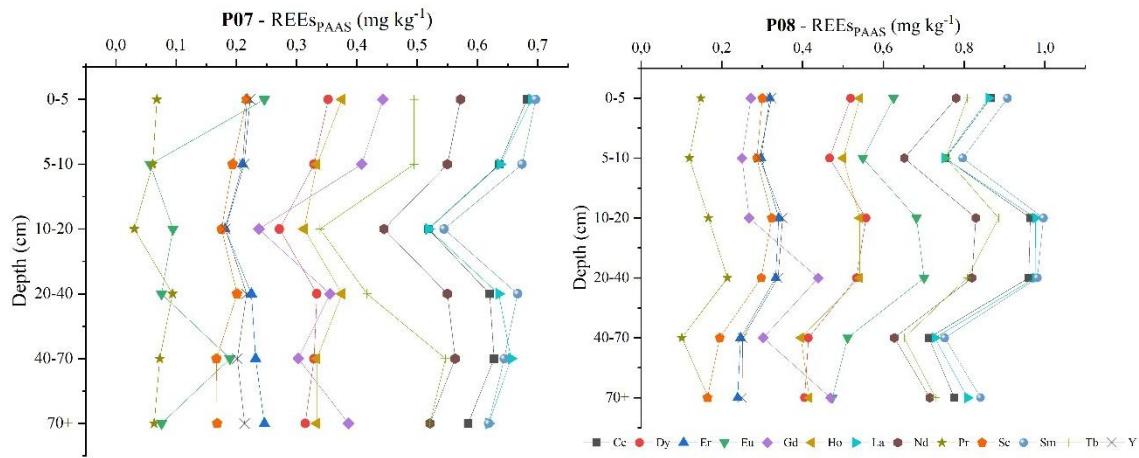
4.3.3. Parâmetros característicos de REEs

Após padronização dos REEs com base no xisto australiano pós-arqueano, Post-Archean Australian Shale (PAAS), (MCLENNAN, 2001; TAYLOR; MCLENNAN, 1985), os padrões de distribuição padronizados de REEs nos solos de manguezal (Figura 4) mostram que as curvas de distribuição de REEs em P01, P02, P03 e P04 para Ce, La, Sm e Nd, sobretudo nas camadas mais próximas da superfície, estão próximas ou > 1 , indicando um enriquecimento desses elementos nesses perfis. Os demais REEs com valores < 1 , indicam uma depleção.

Os perfis P05, P06, P07 e P08 apresentaram padrões de distribuição menores que 1 para, praticamente, todos os REEs, mostrando assim uma acentuada depleção desses elementos e sugerindo que a deposição de REEs nesse manguezal pode estar sendo oriunda dos sedimentos fluviais especialmente para Ce, La, Sm e Nd que são mais abundantes nos perfis mais distantes do exultório (foz do rio) (Figura 11). De modo geral, REEs são liberados sob condições anaeróbicas (DAVRANCHE et al., 2011). Sem entrada exógena, a abundância de REE em solos de mangue é relativamente baixa sob inundações periódicas de maré (WANG et al., 2017; 2018).

Figura 11. Distribuição de REEs normalizadas pelo PAAS (Post-Archean Australian Shale) em diferentes profundidades de perfis de solo no manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.

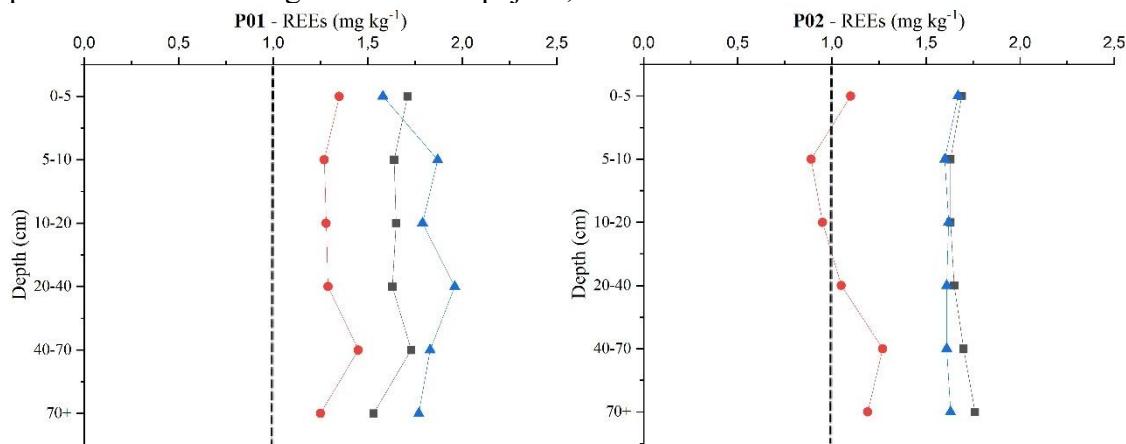


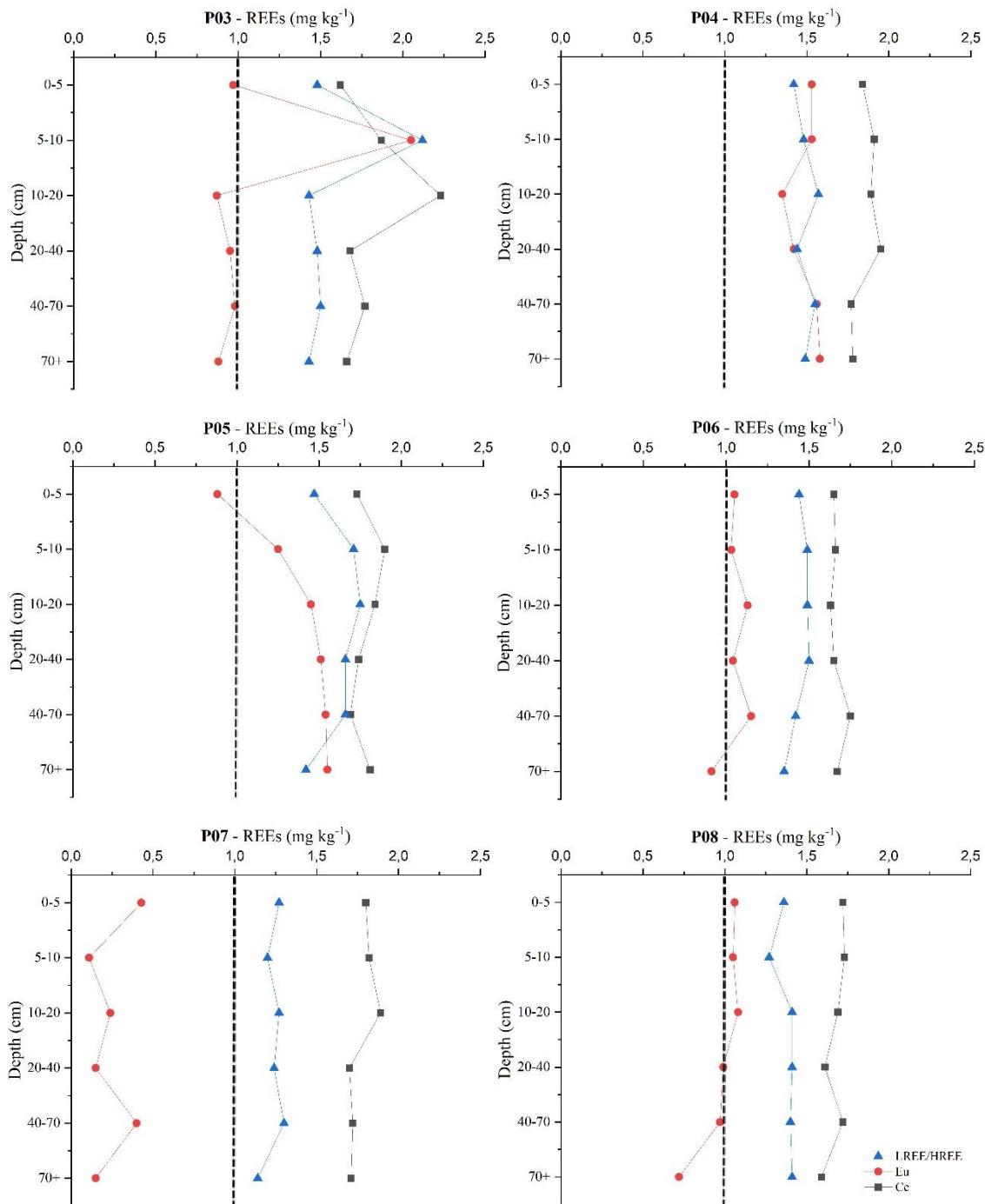


4.3.4. Anomalias de Eu e Ce e fracionamento de LREE e HREE

As anomalias de Ce e Eu refletem as características do ambiente deposicional, pois Ce e o Eu são sensíveis a oscilações redox (HANNIGAN et al., 2010). Neste trabalho, os solos do manguezal na maioria das camadas, com exceção de P03 e P07, apresentaram anomalias positivas de Eu (Figura 12), refletindo a redução de Eu^{+3} para Eu^{+2} . Este manguezal é alimentado com sedimentos e água doce do Rio Ipojuca, sendo que sua bacia hidrográfica está localizada em áreas agrícolas e urbanas que podem ser importantes fontes desses elementos. Essas anomalias positivas de Eu no solo podem ser atribuídas a duas razões principais: as condições de redução prevalecentes no ambiente de manguezal e os sedimentos fluviais trazidos pelo rio ricos em REEs oriundos da bacia de drenagem.

Figura 12. Anomalia de Ce, anomalia de Eu e HREE/LREE em diferentes profundidades de perfis de solo no manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.





Segundo as observações de Sholkovitz e Elderfield (1988) e Cullers et al. (1987), os sedimentos derivados de uma fonte intensamente intemperizada têm anomalias negativas de Eu, enquanto sedimentos moderadamente intemperizados foram descobertos como tendo anomalias positivas de Eu. Dessa forma, assumindo que os sedimentos fluviais são os contribuintes de REEs no solo, podemos considerar pela anomalia de Eu observada neste

trabalho, que tais sedimentos são de origem moderadamente a intensamente intemperizados (Figura 12).

Alguns trabalhos mostraram que a presença de uma anomalia de Ce em rios tropicais ocorre principalmente devido à fixação de Ce em óxidos, sobretudo em oxi-hidróxidos de ferro. A forte remoção de Ce está associada à adsorção a colóides fluviais e à produtividade biológica e, como consequência, uma anomalia positiva de Ce é esperada em componentes fluviais de sedimentos costeiros e em solos de manguezais (HORBE; COSTA, 2005; NOZAKI et al., 2000; SHOLKOVITZ, 1993; SHYNU et al., 2011). Neste trabalho, todas as camadas de todos os perfis mostram uma anomalia positiva de Ce conforme razões maiores que 1 (Figura 12). Essa anomalia positiva de Ce pode estar associada à presença de oxi-hidróxidos de Fe ou à remoção de Ce desses oxi-hidróxidos de Fe após redução sob condições anóxicas, seguidas pela precipitação de óxidos de Ce (HANNIGAN et al., 2010; SAPPAL et al., 2014) ou ainda pela complexação de Ce com a matéria orgânica do solo (GUÉNET et al., 2018; MORGAN et al., 2012).

Neste trabalho, também foi observado que a razão LREE/HREE em todos as camadas dos perfis foi maior que 1 (variando de 1,2 a 2,1), o que demonstra enriquecimento de LREE (Figura 12), isto é consistente com as altas taxas de intemperismo da maioria das áreas fontes do solo deste manguezal. Altas taxas de intemperismo favorecem a liberação de HREE da fase sólida em relação ao LREE (LARA et al., 2018), por isso o enriquecimento de LREE é esperado em sedimentos afetados por altas taxas de intemperismo (FREITAS et al., 2021; SILVA et al., 2018, 2017). Além disso, HREE pode formar complexos altamente estáveis em rios e águas intersticiais (WELCH et al., 2009), o que pode prevenir ou reduzir sua adsorção ou absorção por minerais (ANDRADE et al., 2022).

Estes resultados corroboram Silva et al (2018) que em seção transversal a jusante e a montante do rio deste estudo, observaram razão LREE/HREE também acima de 1 em amostras de sedimentos suspensos e de leito. O enriquecimento de LREE é ainda confirmado pelos autores como resultado de maiores taxas de erosão durante o período de maior descarga de água no sistema do Rio Ipojuca, maiores valores de erosividade e ocorrência generalizada de solos altamente suscetíveis à erosão poderia aumentar os LREEs refletindo em aumento do suprimento de LREE/HREE para o curso d'água associado aos sedimentos em suspensão e consequente deposição no solo do manguezal, como observado neste estudo.

4.3.5. Papel da geoquímica de Fe na disponibilidade REEs

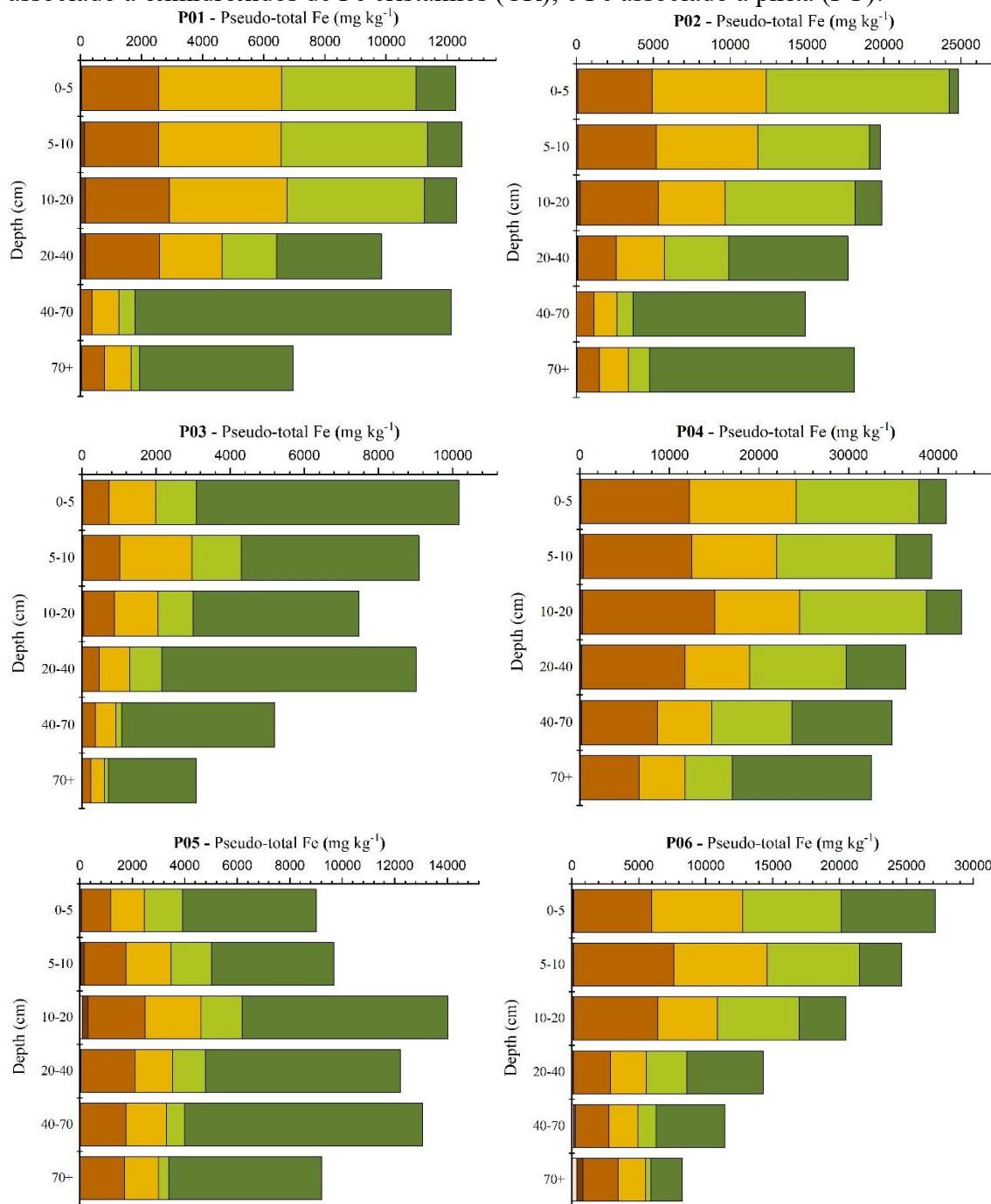
O fracionamento da concentração de Fe pseudo-total mostra que a concentração de Fe trocável (FeEX) e Fe ligado a carbonatos (FeCA), quando detectada, está abaixo de 200 mg kg⁻¹ em profundidade nos solos avaliados (Figura 13). Fe trocável uma vez liberado na solução deve ser rapidamente retirado do sistema, o destino pode ser a água estuarina, as plantas e os animais. Entretanto, a ausência de FeCA indica que provavelmente não há condições necessárias para a sua formação, mesmo sendo os carbonatos também considerados um mineral estável nas condições de solos estuarinos (SUNDARAY et al., 2011), por isso sua importância na disponibilidade de metais nestes ambientes.

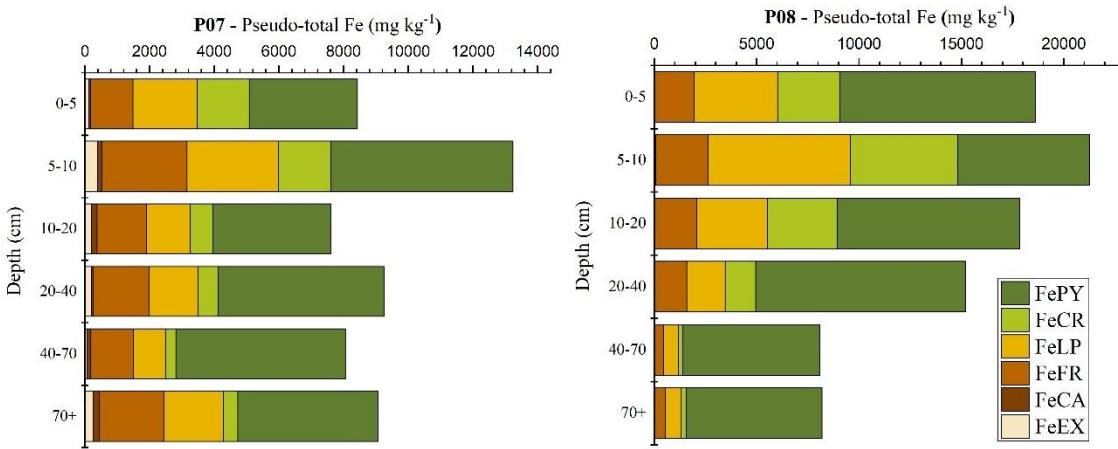
Assim, a geoquímica de Fe nos solos deste estudo é dominada pelas frações de oxi-hidróxidos de Fe (FeFR, FeLP e FeCR) e pirítica (FePY). De maneira geral, os oxi-hidróxidos na camada mais superficial do solo (até 20 cm) são as formas dominantes de Fe, principalmente lepidocrocita e ferridrita, as quais são formas com maior capacidade de retenção e, portanto, mais reativas. A partir dos 20 cm, a fração pirítica passa a aumentar sua participação, evidenciando condições favoráveis à sua estabilidade em profundidade. De fato, o diagrama Eh-pH mostra que os solos deste manguezal apresentam condições de formação de sulfeto de ferro (FeS₂, pirita) e oxi-hidróxidos de Fe (Figura 9). Os oxi-hidróxidos de Fe são susceptíveis à dissolução redutiva sob o ambiente geoquímico geralmente encontrados em solos de manguezais e ambientes estuarinos (NÓBREGA et al., 2013; QUEIROZ et al., 2022), o que pode ocorrer dentro de horas a semanas dependendo principalmente dos valores de Eh e disponibilidade de matéria orgânica lável (CHEN et al., 2020). Como os valores de Eh do solo demonstra condições anóxicas (Tabela 4), este deve ser um parâmetro controlador para geoquímica de Fe nesses solos.

Os oxi-hidróxidos de Fe de baixa cristalinidade têm alta capacidade de retenção de metais, em solos de manguezais devido às suas condições particulares (inundações frequentes e à presença de matéria orgânica) e como a concentração de O₂ é geralmente baixa, a decomposição microbiana é mediada por vias anaeróbicas por meio da redução de Fe³⁺, após o consumo de NO₃⁻ e Mn⁴⁺ (CUI et al., 2020; NÓBREGA et al., 2013). Por isso, estes minerais podem torna-se fonte na disponibilidade de metais e REEs em solos de manguezal. Como observamos uma redução na concentração de REEs em profundidade (Figura 3), os oxi-

hidróxidos de Fe tem uma parcela importante no controle da disponibilidade desses elementos para o ambiente.

Figura 13. Perfis de solo em profundidade mostrando o fracionamento de Fe e as mudanças pseudo-totais de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirita (PY).





Nos perfis onde há diminuição na concentração de Fe são mais evidentes em profundidade (P2, P3, P5, P6 e P8) indica haver uma diminuição na capacidade do solo de imobilizar os REEs, sobretudo os LREEs, corroborando os resultados apresentados na Figura 2. Sob condições anóxicas, os oxi-hidróxidos de Fe de baixa cristalinidade aumentam a biodisponibilidade de metais devido à sua alta reatividade e por assim formarem complexos menos estáveis (CUI et al., 2020), portanto a solubilização de óxidos-Fe limita diretamente a capacidade do solo de imobilizar metais (QUEIROZ et al, 2022). Além disso, as correlações positivas, entre os REEs (exceto Gd e Pr) e os oxi-hidróxidos de Fe, sobretudo a fração FeCR (Tabela 7) confirmam a importância desses minerais na disponibilidade dos REEs no ambiente.

As mudanças na cristalinidade dos oxi-hidróxidos de Fe juntamente com a diminuição no teor pseudototal de Fe indicam uma redução importante de Fe em profundidade nos perfis de solos avaliados (P2, P3, P5, P6 e P8), o que pode representar um aumento na disponibilidade de REEs, aparentemente este aumento não foi ainda maior graças a formação de pirita em profundidade (Figura 13), chegando em algumas camadas a representar mais de 50% da forma de Fe presente, o que pode indicar um importante papel desta fração na retenção de metais nas condições geoquímicas de solos de manguezal. A estabilidade da pirita nestes ambientes é favorecida pela redução de SO_4^{2-} e alta salinidade comumente encontradas nestes solos (FREITAS et al, 2021).

Tabela 7. Coeficiente de correlação de Spearman (r) entre as concentrações de REEs e Fe pseudo-total em perfis de solos do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.

Ce	-0,1251	0,0353	0,1306	0,2597*	0,3700*	-0,0433	0,2946*
Dy	-0,1472	0,0551	0,1725*	0,3078*	0,3952*	0,0089	0,3557*
Er	-0,0959	0,0717	0,1710*	0,3097*	0,3787*	0,0574	0,3679*
Eu	-0,2680*	0,0109	0,1638	0,2992*	0,4337*	0,0127	0,3734*
Gd	0,3593*	-0,1447	-0,2104*	-0,1559	-0,1066	-0,0590	-0,1542
Ho	-0,1600	0,0800	0,2244*	0,3567*	0,4494*	0,0077	0,4001*
La	-0,0892	0,0243	0,1023	0,2202*	0,3217*	-0,0506	0,2541*
Nd	-0,1184	0,0504	0,1450	0,2662*	0,3636*	-0,0396	0,3034*
Pr	-0,0696	-0,0188	0,0442	0,1408	0,2469*	-0,0331	0,1732*
Sc	-0,1515	0,1591	0,3047*	0,4446*	0,5390*	0,0135	0,4650*
Sm	-0,0927	0,0459	0,1307	0,2612*	0,3660*	-0,0443	0,2883*
Tb	-0,1166	0,0777	0,2023*	0,3273*	0,3788*	0,0353	0,3603*
Y	-0,1175	0,0510	0,1608	0,3006*	0,3866*	0,0407	0,3489*

Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferrihidrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirita (PY).

4.4. Conclusões

As concentrações de REEs em profundidade nos perfis de solo do manguezal estudado mostram uma composição dominante de Ce, La, Nd e Y. a porcentagem de frações finas, sobretudo argila, desempenha papel importante na deposição de REEs. Além disso, há um enriquecimento significativo de LREE e perda de HREE e uma predominância de anomalias positivas de Ce e Eu, indicando um enriquecimento destes elementos no ambiente.

A geoquímica de Fe nos solos deste estudo exerce papel importante no controle da retenção dos REEs. As camadas mais superficiais (até 20 cm) é dominada pelas frações de oxihidróxidos de Fe (FeFR, FeLP e FeCR) e em profundidade aumenta-se o controle exercido pela fração pirítica (FePY).

Embora, este manguezal seja bastante impactado por intensas atividades locais portuárias e urbanas, além de ser abastecido por um rio considerado poluído ao longo da sua bacia de drenagem, como os teores médios dos REEs são semelhantes a outros manguezais tropicais considerados preservados, os processos naturais são apontados como os principais determinantes da concentração de REE no manguezal estudado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHASSAN, A. B.; ALJAHDALI, M. O. Fractionation and Distribution of Rare Earth Elements in Marine Sediment and Bioavailability in *Avicennia marina* in Central Red Sea Mangrove Ecosystems. **Plants**, v. 10 (6), 2021. <https://doi.org/10.3390/plants10061233>

ALJAHDALI, M. O.; ALHASSAN, A. B. Rare Earth Elements and Bioavailability in Northern and Southern Central Red Sea Mangroves, Saudi Arabia. **Molecules**, 27(14), 4335, 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27144335>

ALMEIDA, B. G. de. **Métodos alternativos de determinação de parâmetros físicos do solo e uso de condicionadores químicos no estudo de qualidade do solo**. 2008. 103p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade de São Paulo, Piracicaba-SP, 2008.

ALVES BISPO, MENEZES, M. D.; FONTANA, A.; SARKIS, J. E. S.; GONÇALVES, C. M.; CARVALHO, T. S.; CURÍ, N.; GUILHERME, L. R. G. Rare earth elements (REEs): geochemical patterns and contamination aspects in Brazilian benchmark soils. **Environmental Pollution**, v. 289, 117972, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117972>

ANDRADE, G. R. P.; CUADROS, J.; BARBOSA, J. M. P.; VIDAL-TORRADO, P. Clay minerals control rare earth elements (REE) fractionation in Brazilian mangrove soils. **Catena**, v. 209, 105855, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105855>

APAC – Agência Pernambucana de Águas e Clima. **Relatório de situação de recursos hídricos do Estado de Pernambuco 2011/2012**. Recife, 2013, 116p.

ARAÚJO, P. R. M.; BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; SILVA, F. B. V. da; SILVA, W. R. da; SILVA, F. L. da; FERREIRA, D. K. M. Assessing the spatial distribution and ecologic and human health risks in mangrove soils polluted by Hg in northeastern Brazil. **Chemosphere**, v. 266, 129019, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129019>

BASTAKOT, U.; BOURGEOIS, C.; MARCHAND, C.; ALFARO, A. Urban-rural gradients in the distribution of trace metals in sediments within temperate mangroves (New Zealand). **Marine Pollution Bulletin**, v. 149, 110614, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110614>

BERNARDINO, A. F.; NÓBREGA, G. N.; FERREIRA, T. O. Consequences of terminating mangrove's protection in Brazil. **Marine Policy**, v. 125, 104389, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.marpol.2020.104389>

BOMFIM, M. R.; SANTOS, J. A. G.; COSTA, O. V.; OTERO, X. L.; BOAS, G. S. V.; CAPELÃO, V. S.; SANTOS, E. S.; NACIF, P. G. S. Genesis, characterization, and classification of mangrove soils in the Subaé River basin, Bahia, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 39:1247-1260, 2015. <https://doi.org/10.1590/01000683rbcs20140555>

BROOKINS, D. G. **Eh-pH diagrams for geochemistry**, 1st ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988.

CHEN, C.; HALL, S. J.; COWARD, E.; THOMPSON, A. Iron-mediated organic matter decomposition in humid soils can counteract protection. **Nature Communications**. v. 11, 2255, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16071-5>

COSTA, M.; HENRIQUES, B.; PINTO, J.; FABRE, E.; DIAS, D.; SOARES, J.; CARVALHO, L.; VALE, C.; PINHEIRO-TORRES, J.; PEREIRA, E. Influence of toxic elements on the simultaneous uptake of rare earth elements from contaminated waters by estuarine macroalgae. **Chemosphere**, v. 252, 126562, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126562>

CUI, H.; ZHONG, R.; XIE, Y.; YUAN, X.; LIU, W.; BRUGGER, J.; YU, C. Forming sulfate- and REE-rich fluids in the presence of quartz. **Geology**, v. 48(2), 145-148, 2020.

<https://doi.org/10.1130/G46893.1>

CULLERS, R. L.; BARRET, T.; CARLSON, R.; ROBINSON, B. Rare-earth element and mineralogic changes in Holocene soil and stream sediment: A case study in the Wet Mountains, Colorado, U.S.A. **Chemical Geology**, v. 63, 3-4, 1987.

[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90167-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90167-7)

DAVRANCHE, M.; GRYBOS, M.; GRUAU, G.; PÉDROT, M.; DIA, A.; MARSAC, R. Rare earth element patterns: a tool for identifying trace metal sources during wetland soil reduction. **Chemical Geology**, v. 284, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.014>

DAVRANCHE, M.; DIA, A.; FAKIN, M.; NOWACK, B.; GRUAU, G.; ONA-NGUEMA, G.; PETITJEAN, P.; MARTIN, S.; HOCHREUTENER, R. Organic matter control on the reactivity of Fe(III)-oxyhydroxides and associated as in wetlands soils: A kinetic modeling study. **Chemical Geology**, v. 335, 24-35, 2013.

<https://doi-org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.chemgeo.2012.10.040>

DOOKIE, S.; JAIKISHUM, S.; ANSARI, A. A. The Influence of Soil-Water Relations in Mangrove Forests on Ecosystem Balance. **World Environment**, v. 13(1), 2023.

[10.5923/j.env.20231301.02](https://doi.org/10.5923/j.env.20231301.02)

FANG, X.; PENG, B.; GUO, X.; WU, S.; XIE, S.; WU, J.; YANG, X.; CHEN, H.; DAI, Y. Distribution, source and contamination of rare earth elements in sediments from lower reaches of the Xiangjiang River, China. **Environmental Pollution**, v. 336, 122384, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122384>

FERREIRA, T.O.; OTERO, X.L.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. **Geoderma**, v. 142, 36–46, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.07.010>

FREITAS, T. O. P. de; PEDREIRA, R. M. A.; HATJE, V. Distribution and fractionation of rare earth elements in sediments and mangrove soil profiles across an estuarine gradient. **Chemosphere**, v. 264, 128431, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128431>

GUÉNET, H.; DEMANGEAT, E.; DAVRANCHE, M.; VANTELON, D.; PIERSON-WICHMANN, A-C.; JARDÉ, E.; COZ, M. B.; LOTFI, E.; DIA, A.; JESTIN, J. Experimental evidence of REE size fraction redistribution during redox variation in wetland soil. **Science of The Total Environment**, v. 631-632, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.005>

HANNIGAN, R.; DORVAL, E.; JONES, C. The rare earth element chemistry of estuarine surface sediments in the Chesapeake Bay. **Chemical Geology**, v. 272, 20–30, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.01.009>

HILMI, E.; SARI, L. K.; SETIJANTO. The mangrove landscaping based on water quality: (case study in Segara Anakan lagoon and Meranti Island). **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 255, 012028, 2019. [10.1088/1755-1315/255/1/012028](https://doi.org/10.1088/1755-1315/255/1/012028)

HORBE, A. M. C.; COSTA, M. L. Lateritic crusts and related soil in eastern Brazilian Amazonia. **Geoderma**, v. 126, 225–239, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.09.011>

HOWARD, J.; HOYT, S.; ISENSEE, K.; TELSZEWSKI, M.; PIDGEON, E.; 2014. **Coastal Blue Carbon: Methods for Assessing Carbon Stocks and Emissions Factors in Mangroves, Tidal Salt Marshes, and Seagrasses**. Conservation International, Intergovernmental Oceanographic Commission of UNESCO, International Union for Conservation of Nature, Arlington, VA, USA.

ICMBio – Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. **Atlas dos Manguezais do Brasil**, Brasília. 2018, 176 p.

LARA, M. C.; BUSS, H. L.; PETT-RIDGE, J. C. The effects of lithology on trace element and REE behavior during tropical weathering. **Chemical Geology**, v. 500, 88-102, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.09.024>

MANDAL, S. K.; RAY, R.; GONZ'ALEZ, A. G.; MAVROMATIS, V.; POKROVSKY, O. S.; JANA, T. K. State of rare earth elements in the sediment and their bioaccumulation by mangroves: a case study in pristine islands of Indian Sundarban. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, 9146–9160, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04222-1>

MCLENNAN, S. M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems.**, v. 2, 1021, 2021. <https://doi.org/10.1029/2000GC000109>

MILLER, W. P.; MILLER, D. M. A micro-pipette method for soil mechanical analysis. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 18 (1), 1987. <https://doi.org/10.1080/00103628709367799>

NÓBREGA, G. N.; FERREIRA, T. O.; ROMERO, R. E.; MARQUES, A. G. B.; OTERO, X. L. Iron and sulfur geochemistry in semi-arid mangrove soils (Ceará, Brazil) in relation to seasonal changes and shrimp farming effluents. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 185, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3108-4>

NOZAKI, Y.; LERCHE, D.; ALIBO, D. S.; SNIDVONGS, A. The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, 3983–3994, 2000.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00473-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00473-7)

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

QUEIROZ, H. M.; NÓBREGA, G. N.; FERREIRA, T. O.; ALMEIDA, L. S.; ROMERO, T. B.; SANTAELLA, S. T.; BERNADINO, A. F.; OTERO, X. L. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? **Science of the Total Environment**, 637–638, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370>

QUEIROZ, H. M.; FERREIRA, T. O.; FANDINO, V. S.; BRAGANTINI, I. O. B. F.; BARCELOS, D. NÓBREGA, G. N.; FERREIRA, A. D.; GOMES, L. E. O. Changes in soil iron biogeochemistry in response to mangrove dieback. **Biogeochemistry**, v. 158:357–372, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10533-022-00903-1>

SAPPAL, S. M.; RAMANATHAN, A. L.; RANJAN, R. K.; SINGH, G.; KUMAR, A. Rare earth elements as biogeochemical indicators in mangrove ecosystems (Pichavaram, Tamilnadu, India). **Journal Sedimentary Research**, v. 84, 781–791, 2014.
<https://doi.org/10.2110/jsr.2014.63>

SHOLKOVITZ, E. R.; ELDERFIELD, H. Cycling of dissolved rare earth elements in Chesapeake Bay. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 2, 157–176, 1988.
<https://doi.org/10.1029/GB002i002p00157>

SHOLKOVITZ, E. R. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, 2181–2190, 1993.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90559-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90559-F)

SHYNU, R.; RAO, V. P.; KESSARKAR, P. M.; RAO, T. G. Rare earth elements in suspended and bottom sediments of the Mandovi estuary, central west coast of India: Influence of mining. **Estuarine Coastal Shelf Science**, v. 94; 355-368, 2011.
<https://doi.org/10.1016/J.ECSS.2011.07.013>

SILVA, Y. J. A. B. da; NASCIMENTO, C. W. A. do; SILVA, Y. J. A. B. da; AMORIM, F. F.; CANTALICE, J. R. B.; SINGH, V. P.; COLLINS, A. L. Bed and suspended sediment-associated rare earth element concentrations and fluxes in a polluted Brazilian river system. **Environmental Science and Pollution Research**, 25, 34426-34437, 2018.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3357-4>

SRH – Secretaria de Recurso Hídricos. **Plano hidroambiental da bacia hidrográfica do Rio Ipojuca: Tomo I - Diagnóstico Hidroambiental**, v. 02/03 / Projetos Técnicos. Recife, 2010, 189p.

SUNDARAY, S. K.; NAYAK, B. B.; LIN, S.; BHATTA, D. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments – A study: Mahanadi basin, India. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.081>

TAYLOR, S. R.; S. M., MCLENNAN. **The Continental Crust: Its Composition And Evolution**, Blackwell, Mal-den, Mass., 1985.

WELCH, S. A.; CHRISTY, A. G.; ISAACSON, L.; KIRSTE, D. Mineralogical control of rare earth elements in acid sulfate soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.017>

5. DINÂMICA DE FE NA DISPONIBILIDADE METAIS PESADOS EM SOLOS DE MANGUEZAL NO ESTUÁRIO DO RIO IPOJUCA, NE BRASIL

Resumo

Este estudo avaliou a distribuição vertical de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) em perfis de solo do manguezal do estuário do Rio Ipojuca, em Pernambuco, Brasil, com foco na relação entre esses metais e as diferentes formas geoquímicas do ferro (Fe). Foram coletados oitos perfis de solos, seccionados em seis profundidade. Nas amostras de solos foram realizadas análise sequencial de Fe, granulometria, teor de carbono orgânico total (COT), determinação dos metais por ICP-OES e medições em campo de pH e Eh. Os resultados mostraram que o Mn apresentou os maiores teores, seguido por Zn, Pb, Cr, Cu, Ni e Cd. O perfil P07 apresentou teores mais elevados de Mn e Zn, sugerindo contribuição antrópica. A maior parte dos metais está associada às frações amorfas de Fe, como ferridrita (FeFR) e lepidocrocita (FeLP), bem como aos oxihidróxidos cristalinos (FeCR), indicando que a geoquímica do ferro desempenha papel fundamental na retenção e disponibilidade de metais. No entanto, como esses minerais são sensíveis a variações redox, a retenção de metais pode ser temporária. Apesar da ausência de contaminação generalizada, os resultados alertam para o risco potencial de liberação de metais em função das mudanças geoquímicas naturais e antrópicas no manguezal costeiro.

Palavras-chave: Metais pesados. Contaminação ambiental. Elementos potencialmente tóxicos. Solos alagados.

FE DYNAMICS IN HEAVY METAL AVAILABILITY IN MANGROVE SOILS IN THE IPOJUCA RIVER ESTUARY, NE BRAZIL

Abstract

This study evaluated the vertical distribution of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn) in soil profiles from the mangrove estuary of the Ipojuca River in Pernambuco, Brazil, focusing on the relationship between these metals and the different geochemical forms of iron (Fe). Eight soil profiles were collected and sectioned into six depth intervals. Sequential extraction of Fe, particle size analysis, total organic carbon (TOC) content, metal determination by ICP-OES, and in-field measurements of pH and Eh were carried out on the soil samples. The results showed that Mn had the highest concentrations, followed by Zn, Pb, Cr, Cu, Ni, and Cd. Profile P07 exhibited elevated levels of Mn and Zn, suggesting anthropogenic influence. Most metals were associated with amorphous Fe fractions such as ferrihydrite (FeFR) and lepidocrocite (FeLP), as well as with crystalline Fe oxides (FeCR), indicating that Fe geochemistry plays a fundamental role in the retention and availability of metals. However, since these minerals are sensitive to redox changes, metal retention may be temporary. Despite the absence of widespread contamination, the results highlight the potential risk of metal release due to natural and anthropogenic geochemical changes in coastal mangroves.

Keywords: Heavy metals. Environmental contamination. Potentially toxic elements;. Waterlogged soils.

5.1. Introdução

Os manguezais são ecossistemas únicos localizados em áreas costeiras de regiões tropicais e subtropicais em todo o mundo. São diversos e essenciais os serviços fornecidos por eles: alimento e abrigo para muitas espécies, proteção contra erosão costeira, sequestro de carbono, fitorremediação de metais pesados e poluentes inorgânicos e, ainda, desempenham papel crucial na exportação de nutrientes em zonas costeiras e oceanos (KOKA et al., 2025; RAHMAN et al., 2024; YADAV et al., 2023).

Assim, por serem um ecossistema altamente produtivo, é preocupante a contaminação em manguezais por elementos, comumente denominados de metais pesados, tais como Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn (micronutrientes) e Al, As, Cd, Pb, Cr e Hg (não essenciais e potencialmente tóxicos); os quais podem chegar até os manguezais de diversas maneiras (SHENG et al., 2022; YADAV et al., 2023), oriundos, principalmente, de atividades industriais, agropecuárias e urbanas (KOKA et al., 2025; SILVA et al., 2024). Quando presentes no ambiente aquático, os metais podem ser redistribuídos, serem consumidos pela biota ou acumular-se nos solos e sedimentos costeiros. Por isso, por meio de dessorção e remobilização, solos de manguezais podem funcionar como um sumidouro ou fonte permanente de contaminação para o ambiente (KOKA et al., 2025; RAHMAN et al., 2024).

A depender das condições geoquímicas e interações físico-químicas ambientais, o acúmulo de metais em solos e sedimentos costeiros podem ocorrer por meio da associação com compostos orgânicos, ligação a partículas sólidas finas, incorporação como carbonatos ou coprecipitação com óxidos de Mn^{2+} ou Fe^{3+} (WANG et al., 2024). Com isso, a retenção e biodisponibilidade de metais manguezal é influenciada distribuição de areia, silte e argila e pela forma biogeoquímica das partículas de solo, como compostos orgânicos, sulfetos, óxidos de Fe-Mn e íons carbonatos (CASTRO et al., 2022; YADAV et al., 2023; ZHOU, 2022).

Nas condições de baixa quantidade e difusão de oxigênio, como os solos de manguezal, a respiração bacteriana para ocorrer passa a utilizar Fe^{3+} como acceptor final de elétrons, após exaustão de NO_4^- e Mg^{4+} , por isso há dissolução dos oxihidróxidos de ferro e consequentemente liberação de Fe^{2+} na água intersticial, o qual pode ainda nessas condições sofrer precipitação na forma de sulfetos, sobretudo a pirita (QUEIRÓZ et al.,

2021). Entretanto, como os manguezais são ambientes altamente reativos e sujeitos a rápidas mudanças nas condições redox, qualquer difusão de oxigênio no solo, por exemplo na superfície do sistema radicular, favorece a precipitação de oxihidróxidos (CASTRO et al., 2022; FREITAS et al., 2021). Por isso, a geoquímica do Fe em solos de manguezais tem papel importante na retenção e distribuição de metais no perfil. Nesse sentido, devido a mudanças constantes na composição e condições geoquímicas dos manguezais, conhecer a distribuição vertical de metais no perfil é importante para compreender o nível recente de uma possível contaminação e poder determinar a sua extensão, servir como um indicador de origem da contaminação e avaliar tendências a longo prazo do transporte de metais (HASAN et al., 2023; HOSSAIN et al., 2023).

O Rio Ipojuca é um recurso hídrico importante para a região nordeste do Brasil, mas bastante poluído devido ao desenvolvimento industrial e urbano ao longo da sua bacia. Já foi relatado que os sedimentos em suspensão na porção a montante do rio estavam moderadamente contaminados com Mn e As; e na seção a jusante estavam altamente contaminados, principalmente com Zn, Pb e As (SILVA et al., 2019). Contudo, não há informações da concentração desses metais no manguezal. Isto é ainda mais importante porque a praia deste manguezal foi um dos locais atingidos pelo desastre de óleo que ocorreu na costa nordestina entre 2019 e 2020 (SOARES et al., 2022).

Portanto, este estudo teve como objetivo avaliar a distribuição vertical de metais de acordo com as formas de Fe no manguezal do Rio Ipojuca, Nordeste brasileiro.

5.2. Material e métodos

5.2.1. Área de estudo

A área de estudo foi o manguezal do estuário do Rio Ipojuca em Pernambuco – Brasil. A bacia hidrográfica desse rio é uma das mais importantes para o Estado de Pernambuco em valores econômicos, ambientais e sociais; no geral, apresenta um elevado grau de degradação da sua vegetação, incluindo as margens de seus rios, nascentes e reservatórios. As áreas marginais são ocupadas frequentemente por cultivos de cana-de-açúcar, policultura e pecuária, além da ocupação urbana e industrial.

Entre as principais fontes de degradação ambiental está a poluição vinda do lixo urbano e industrial, contaminando águas superficiais e subterrâneas. Como também, a

substituição da cobertura vegetal original por cultivos acarreta perda da proteção dos solos e da capacidade de infiltração, levando ao assoreamento dos leitos do rio (APAC, 2013).

O manguezal do estuário encontra-se com alto risco de degradação e poluição devido a construção do complexo industrial portuário de Suape, onde ao menos 600 ha de manguezal já foram destruídos. As intervenções realizadas modificaram completamente a paisagem e a dinâmica costeira, suprindo grande parte dos manguezais, o que resultou em mudanças no regime das marés, alteração da cadeia trófica marinha, poluição dos recursos hídricos e contaminação do solo, fauna e flora (ICMBio, 2018; SRH, 2010).

As condições acima citadas também têm impactado a vida e sobrevivência dos moradores ribeirinhos que vem perdendo cada vez mais espaço perante a exploração turística e imobiliária na região, como também pelo risco aumentado de danos à saúde decorrente da ação de potenciais contaminantes. Além disso, esse foi um dos locais atingidos pelo derrame de óleo que ocorreu na costa nordestina entre 2019 e 2020, resultando em aumento na possibilidade de contaminação por metais nessa área.

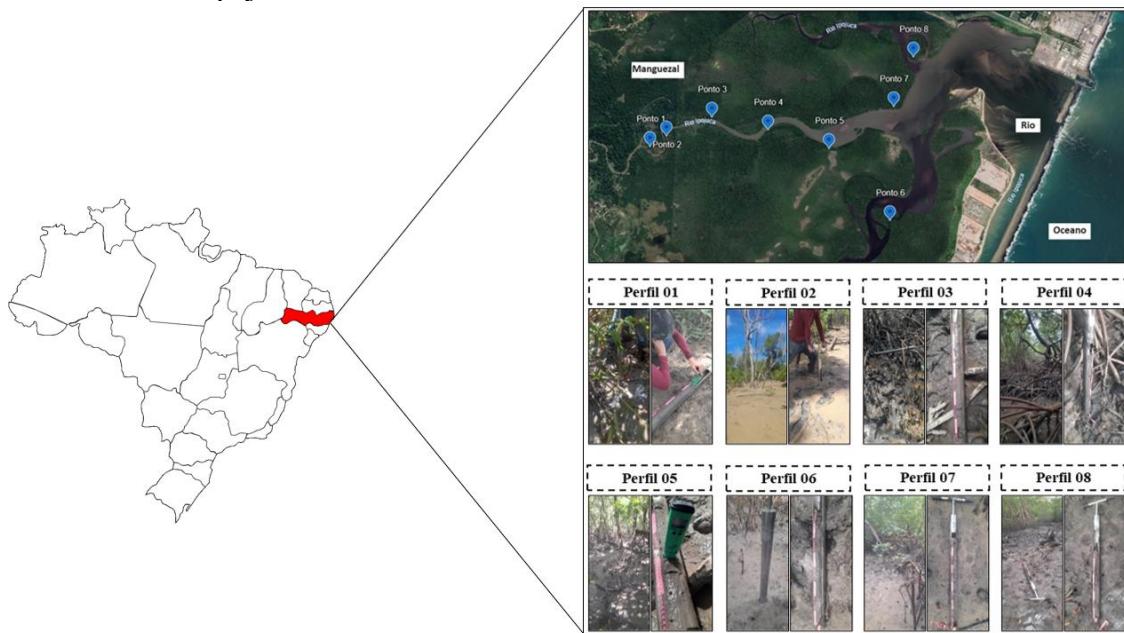
5.2.2. Coletas

O estuário do Rio Ipojuca (Figura 14) que compreende cerca de 5,75 km² encontra-se manguezal vegetados por *Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle*, *Conocarpus erecta* e *Avicennia spp*, sendo frequente a avenca de mangue, *Acrosticum sp.* Em terrenos alagados, com predomínio da água doce, encontra-se ainda *Montrichardia linifera* (ninga), além de herbáceas da família Cyperaceae (SRH, 2010).

Nesta área de manguezal, foram selecionados oito pontos para a coleta das amostras de solo ao longo do curso do rio com uma distância de aproximadamente 10 m da margem (Figura 1). Em cada ponto, coletaram-se três repetições de um perfil de solo com auxílio de um trado Napoleão, seccionando-o em seis camadas: 0-5, 5-10, 10-20, 20-40, 40-70 e 70+ cm. Em cada camada, ainda em campo, foi determinado o potencial redox (Eh) com um equipamento de potencial de oxido-redução (ORP) portátil contendo um eletrodo de platina previamente calibrado. A aferição do pH também foi realizada no local de coleta com a prévia aferição do equipamento em soluções padrões de pH 4,0 e 7,0.

As amostras foram colocadas em saquinhos de plástico, acondicionadas em caixa térmica e mantidas sob refrigeração. No laboratório, as amostras de solo foram processadas de acordo com a análise a ser feita.

Figura 14. Localização dos pontos coletados para amostragem de solo no manguezal do estuário do Rio Ipojuca, Pernambuco.



5.2.3. Análise granulométrica do solo

Antes da análise granulométrica, foram realizadas nas amostras de solo sucessivas lavagens com etanol (60%) para eliminação dos sais e oxidação da matéria orgânica com H_2O_2 . A determinação das frações granulométricas do solo seguiu a metodologia desenvolvida por Almeida (2008), denominada de método da micropipeta. Em um tubo de plástico com capacidade de 50 mL foi pesado 4 g de terra fina seca em estufa (TFSE) a 105 °C e adicionado 40 mL de solução dispersante (4 g L^{-1} de NaOH + 10 g L^{-1} de hexametafosfato de sódio). Agitou-se em mesa agitadora horizontal a 120 rpm durante 16 h.

Em seguida, os tubos foram deixados em repouso por 2 h em temperatura ambiente ($\sim 23^\circ\text{C}$). Logo após, completou-se o volume para 50 mL com água destilada e agitou-se com bastão de vidro para homogeneização da suspensão de solo. No exato momento após agitação, iniciou a contagem do tempo para sedimentação das partículas.

O cálculo deste tempo para que partículas maiores de 2 μm sedimentem a uma profundidade de 5,0 cm foi obtido conforme a lei de Stokes por meio da equação abaixo:

$$t = (18 \eta_s h) / g (\rho_p - \rho_l) X^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde,

t = tempo (s) que determina o momento da coleta fração argila a uma determinada temperatura; g = aceleração da gravidade (cm s^{-2});

η_s = viscosidade da solução em função da temperatura (g cm s^{-1});

h = profundidade da coleta (cm);

ρ_p = densidade da partícula (g cm^{-3});

ρ_l = densidade da solução (g cm^{-3});

X = diâmetro da partícula (cm).

Logo após, coletou-se com uma pipeta automática uma alíquota de 5,0 mL da suspensão a uma profundidade de 5 cm e transferiu-se para béquer. A amostra foi então levada para estufa a 105 °C por 24 h para obter a massa da argila juntamente com a massa do dispersante. Preparou-se também uma prova em branco, adotando-se os mesmos procedimentos, sem a adição da amostra de solo. O conteúdo da fração argila foi calculado pela equação abaixo:

$$\% \text{ Argila} = [(V_t / V_p) \times ((M_a - M_b) / M_{TFSE})] \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde,

% Argila = conteúdo da fração argila (%);

V_t = volume total (50 mL);

V_p = volume pipetado em 5,0 mL;

M_a = massa seca (g) a 105 °C de argila em 5,0 mL da suspensão;

M_b = massa seca (g) a 105 °C da prova em branco em 5,0 mL da suspensão;

M_{TFSE} = massa seca de solo seca em estufa pesada inicialmente (4 g).

Em seguida, a fração areia foi calculada pela Eq. 3, sendo determinada após peneiramento de aço inoxidável em malha de 53 μm de abertura. A fração silte foi então calculada pela diferença de entre o total de partículas na TFSE e a soma das frações areia e argila.

Areia (%) = [(massa de areia peneirada (g) e seca a 105°C / massa de TFSE inicial (g)) x 100]

(Eq. 3)

5.2.4. Determinação do carbono orgânico total do solo

Antes de determinar o carbono orgânico total do solo (COT) foi realizada a remoção do carbono inorgânico usando 1 mol L⁻¹ de HCl. O COT foi então determinado usando um analisador elementar (LECO 144 SE-DR), segundo a metodologia de Howard et al. (2014).

Os dados de pH, Eh, carbono orgânico total e granulometria do solo estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Propriedades físico-químicas em profundidade de perfis de solo do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.

	cm Camadas	pH	Eh	COT	%		
					Areia	Silte	Argila
P01	0-5	6,93	-210	2,62	30,64	16,73	52,63
	5-10	6,94	-209	2,32	38,01	11,65	50,33
	10-25	6,98	-186	2,71	40,68	9,83	49,49
	25-40	6,96	-197	2,93	31,64	15,20	53,16
	40-70	6,93	-211	3,45	35,39	20,45	44,16
	70+	6,92	-226	2,99	72,92	19,06	8,02
P02	0-5	6,84	-255	3,38	26,41	19,62	53,98
	5-10	6,84	-266	3,62	42,77	10,32	46,91
	10-25	6,92	-237	3,54	37,08	26,07	36,85
	25-40	7,04	-252	3,69	21,44	32,24	46,32
	40-70	7,16	-136	3,90	17,21	28,69	54,10
	70+	7,16	-129	4,64	24,77	31,48	43,75
P03	0-5	6,37	43	3,43	61,51	14,69	23,80
	5-10	6,41	14	3,30	67,33	14,28	18,39
	10-25	6,49	-62	2,94	67,22	28,24	4,54
	25-40	6,55	-131	3,44	56,29	38,34	5,37

	40-70	6,84	-105	4,13	71,07	9,04	19,89
	70+	6,91	-95	2,54	76,08	3,74	20,19
P04	0-5	6,63	-26	4,52	11,86	40,36	47,78
	5-10	6,76	-41	4,60	8,66	35,34	56,00
	10-25	6,94	-46	4,49	14,34	33,94	51,72
	25-40	7,06	-43	4,39	12,60	28,81	58,59
	40-70	7,16	-48	4,17	8,72	27,02	64,26
	70+	7,20	-54	4,57	7,76	35,78	56,47
P05	0-5	6,92	51	3,32	74,14	17,11	8,75
	5-10	6,94	3	2,54	73,19	20,35	6,46
	10-25	6,97	-74	2,73	63,34	32,38	4,27
	25-40	7,03	-166	3,30	56,07	16,86	27,07
	40-70	7,10	-75	2,95	68,08	13,73	18,19
	70+	7,19	-59	2,79	84,67	8,25	7,08
P06	0-5	7,27	-37	3,96	63,61	9,06	27,33
	5-10	7,27	-95	4,01	60,43	5,08	34,49
	10-25	7,34	-142	3,25	61,92	4,48	33,60
	25-40	7,37	-171	3,71	63,90	1,80	34,30
	40-70	7,25	-142	3,60	69,05	11,88	19,06
	70+	7,22	-122	5,15	82,26	12,47	5,27
P07	0-5	6,95	-158	4,77	72,15	6,30	21,56
	5-10	6,94	-146	5,67	71,21	5,40	23,39
	10-25	6,85	-156	4,77	72,89	8,41	18,70
	25-40	6,83	-152	3,47	78,71	15,71	5,59
	40-70	6,75	-154	3,04	74,34	6,89	18,77
	70+	6,67	-143	3,48	76,12	8,98	14,90
P08	0-5	6,55	-45	4,60	72,15	3,02	43,71
	5-10	6,65	-80	4,99	71,21	3,88	49,20
	10-25	6,86	-109	4,57	72,89	26,25	13,18
	25-40	7,05	-125	4,11	78,71	9,92	22,88

40-70	6,85	-127	3,32	74,34	8,55	11,80
70+	6,73	-133	2,77	76,12	5,64	13,38

5.2.5. Determinação dos metais pesados

A extração dos metais (Cádmio – Cd, Crômio – Cr, Cobre – Cu, Manganês – Mn, Níquel – Ni, Chumbo – Pb e Zinco - Zn) foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Estévez Alvarez et al. (2001). Inicialmente 0,5 g de amostra de solo, seca em estufa a 30°C e peneirada em malha de 150 mesh, foi colocada em bequer de teflon e digerida em 10 mL de HF em sistema de repouso de 12 h. Em seguida, foi adicionado 5 mL de HNO₃ e 5 mL de HClO₄ sob aquecimento a 180°C, esta etapa foi repetida para garantir a dissolução total das amostras. Após, o extrato foi dissolvido em 5 mL de HCl e diluído em água deionizada até completar o volume do balão volumétrico de 25 mL. Para garantir o controle de qualidade das análises foram realizadas calibrações de curvas analíticas, ácidos de alta pureza, análise de branco e materiais de referência padrão (SEM 2709 Montana Soil, National Institute of Standards and Technology, NIST, 2002).

As concentrações dos metais foram determinadas por meio da espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivo acoplado (ICP-OES/Optima DV7000, Perkin Elmer) com um sistema de câmara ciclônica acoplado para aumentar a precisão das leituras.

5.2.6. Extração sequencial de Fe

A extração sequencial de Fe da fase sólida foi feita de acordo com os procedimentos metodológicos de Ferreira et al. (2007) e Otero et al. (2009), o qual é realizado através de seis extrações sequenciais, descritas abaixo.

F1 – Fe solúvel e Trocável (FeEX): extraída com 30 mL de solução de cloreto de magnésio 1 mol L⁻¹ a pH 7. As amostras foram agitadas por 30 min e centrifugada por 30 min a 10.000 rpm.

F2 – Fe associado a carbonatos (FeCA): extraída com 30 mL de solução de acetato de sódio 1 mol L⁻¹ a pH 5. As amostras foram agitadas por 5 h e centrifugada por 30 min a 10.000 rpm.

F3 – Fe associado com ferridrita (FeFR): extraída com 30 mL de solução de hidroxilamina + ácido acético 25% (v/v) 0,04 mol L⁻¹. As amostras foram agitadas por 6 h a 30 °C e centrifugada por 30 min a 10.000 rpm.

F4 – Fe associado com lepidocrocite (FeLP): extraída com 30 mL de solução de hidroxilamina + ácido acético 25% (v/v) 0,04 mol L⁻¹. As amostras foram agitadas por 6 h a 96 °C e centrifugada por 30 min a 10.000 rpm.

F5 – Fe associado com Fe cristalino e oxihidróxido (goetita e hematita) (FeCR): extraída com 20 mL de solução de citrato de sódio 0,25 mol L⁻¹ + bicarbonato de sódio 0,11 mol L⁻¹ com 3g de ditionito de sódio. As amostras foram agitadas por 30 min a 75 °C e centrifugada por 30 min a 10.000 rpm.

F6 – Fe associado com pirita (FePy): extraída com 10 mL de solução concentrada de ácido nítrico. As amostras foram agitadas por 2 h e lavada com 15 mL de água ultra pura.

Entre cada extração, as amostras foram lavadas com 20 mL de água ultra pura e logo após foram centrifugadas. A concentração de Fe em cada fração foi determinada usando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivo acoplado (ICP-OES). A concentração de Fe pseudo-total foi calculada somando-se as frações de F1 a F6.

5.2.7. Análises estatísticas

Foram realizadas análises descritivas e correlações entre os etais e os atributos do solo avaliados por meio do coeficiente de correlação de Spearman (*r*), este método foi adotado pois os dados não seguem distribuição normal. As análises estatísticas foram realizadas no software Origin 8.0 (versão experimental gratuita).

5.3. Resultados e Discussão

- Manganês

Os teores médios de metais ao longo de perfis de solos do manguezal estão na Tabela 9. No geral, o Mn apresentou o maior teor entre os metais pesados na área de estudo, seguido por Zn, Pb, Cr, Cu, Ni e Cd. Mn na maioria dos perfis ocupa a primeira posição entre os teores médios, variando de 59,68 mg kg⁻¹ a 510,77 mg kg⁻¹. Este alto teor

de Mn foi observado no P07, teores relevantes também foram observados em P04 e P06; 325,03 mg kg⁻¹ e 269,57 mg kg⁻¹, respectivamente. Biondi et al. (2011) mostraram que menos de 30% dos solos de referência do estado de Pernambuco apresentaram teores totais maiores que 200 mg kg⁻¹, os quais estão associados a presença de rocha máfica na litologia da região, assim o Mn presente no manguezal tem origem litogênica, mas provavelmente a influência antrópica seja maior. Por isso, o alto teor de Mn no P07 deve estar associado a uma contaminação local, visto que foram observados valores elevados ao longo do perfil, de 397,98 a 709,96 mg kg⁻¹ (Tabela 9).

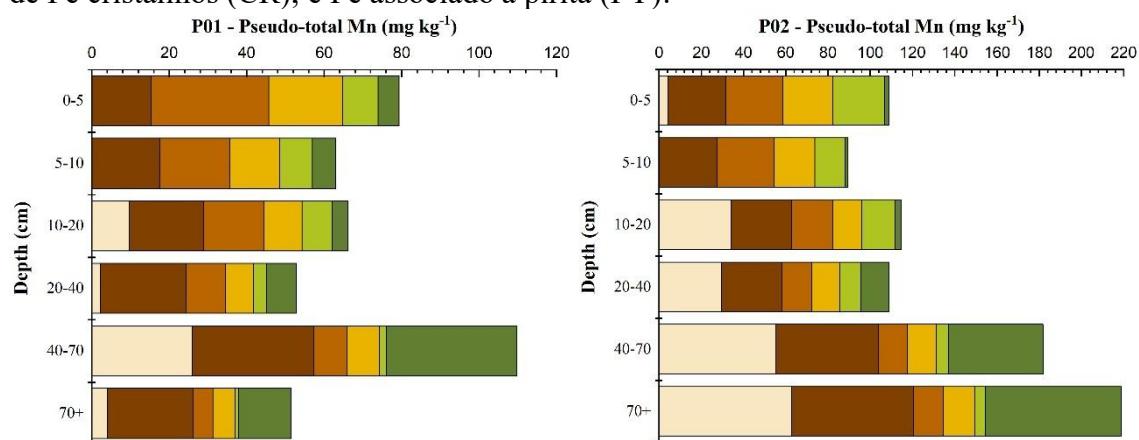
Tabela 9. Teores médio de metais para as amostras de solo em profundidade ao longo dos perfis no manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.

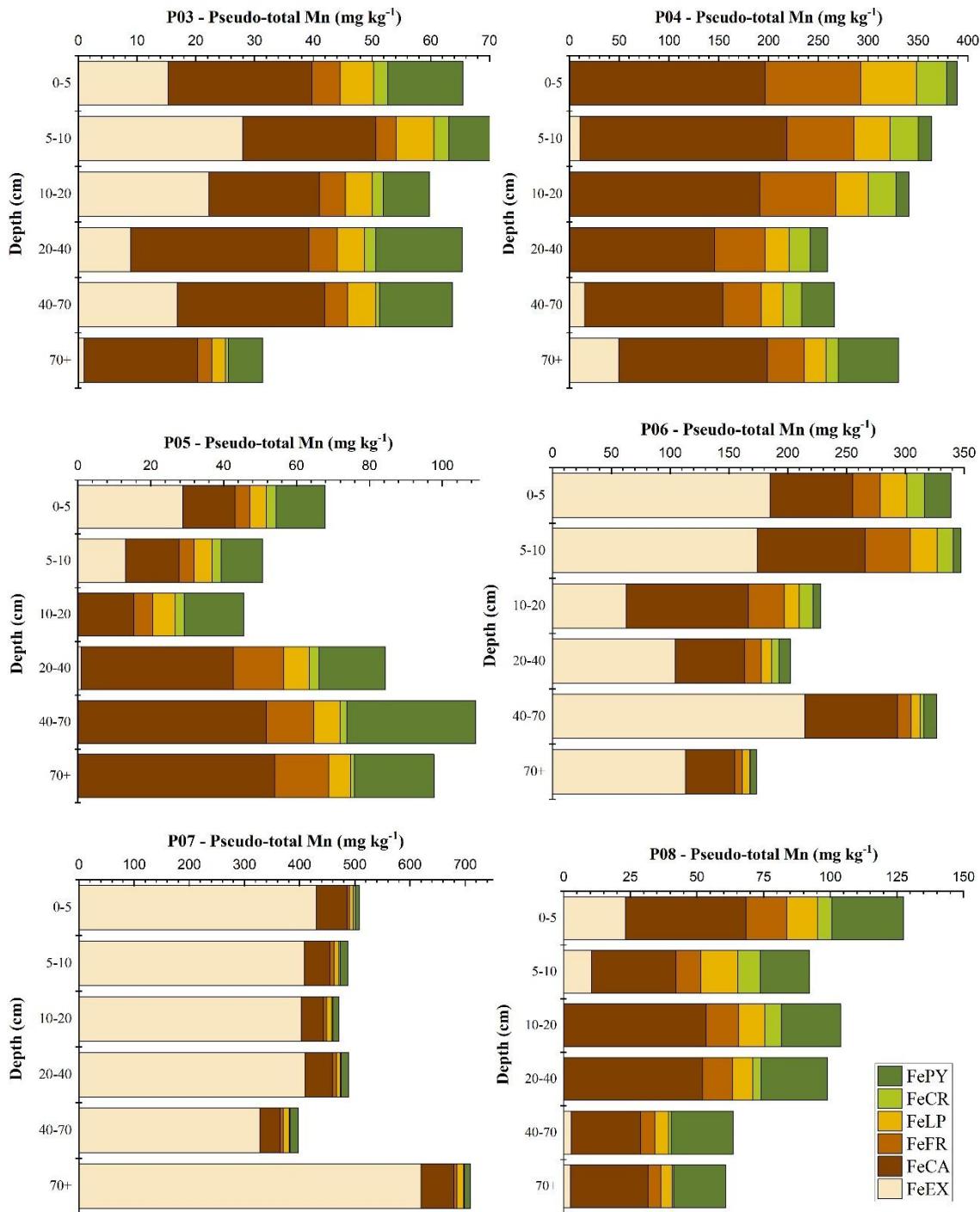
Camadas (cm)	P01 – Metais (mg kg^{-1})							P02 – Metais (mg kg^{-1})						
	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
0-5	1,39	9,53	8,35	79,36	1,25	20,07	24,59	0,91	21,24	17,76	108,77	2,5	13,23	31,24
5-10	1,26	9,51	42,89	63,06	3,82	21,78	837,57	0,53	18,25	16,03	89,52	1,8	12,92	31,11
10-20	1,22	10,70	10,04	66,18	0,94	22,71	34,26	1,05	19,49	15,39	114,78	2,6	13,18	45,19
20-40	0,48	7,90	52,39	52,89	2,69	22,78	572,32	0,41	18,96	10,17	108,99	3,7	20,58	59,32
40-70	0,81	7,23	3,32	109,83	2,20	20,13	45,02	0,05	13,33	3,92	181,81	3,2	11,56	57,15
70+	0,43	3,90	1,62	51,44	1,39	7,44	32,46	0,13	11,15	2,11	218,82	3,9	9,43	51,17
P03 – Metais (mg kg^{-1})								P04 – Metais (mg kg^{-1})						
0-5	0,46	9,33	4,24	65,43	1,78	19,51	25,76	0,89	29,77	14,07	389,43	5,39	24,08	97,59
5-10	0,30	7,30	2,62	72,39	1,39	15,72	17,02	0,73	30,80	13,99	363,53	5,26	15,52	93,71
10-20	0,36	7,05	2,78	59,78	1,25	13,01	12,95	1,09	32,00	15,77	340,85	5,35	22,64	98,84
20-40	0,30	7,41	3,34	65,42	1,54	17,67	17,34	0,71	30,57	13,57	259,50	4,82	15,61	92,71
40-70	0,40	4,29	31,15	63,69	2,56	11,87	414,10	0,46	28,82	11,88	266,12	5,76	18,80	116,33
70+	0,33	4,84	2,47	31,39	1,84	5,82	18,27	0,19	26,86	7,99	330,77	6,31	16,98	103,92
P05 – Metais (mg kg^{-1})								P06 – Metais (mg kg^{-1})						
0-5	0,59	7,68	3,11	67,86	1,06	13,71	14,01	0,61	16,80	5,22	338,69	3,76	8,30	58,10
5-10	0,47	8,34	3,16	50,80	0,74	14,72	19,29	0,47	17,48	5,23	347,45	2,77	9,50	63,69

10-20	0,75	8,06	2,64	45,57	1,21	14,61	13,76	0,29	17,77	5,15	228,26	3,02	12,53	69,83
20-40	0,62	10,13	70,10	84,43	4,57	16,38	859,51	0,06	11,88	2,09	202,31	2,84	8,34	55,92
40-70	0,93	8,66	3,13	109,11	2,49	12,71	47,83	0,00	10,53	1,94	326,95	3,02	5,86	38,41
70+	0,50	6,99	1,51	97,72	2,63	8,76	35,98	0,01	8,40	1,53	173,77	3,19	3,49	25,85
P07 – Metais (mg kg⁻¹)								P08 – Metais (mg kg⁻¹)						
0-5	0,06	9,38	1,89	508,86	2,55	9,17	51,49	1,04	14,38	1,54	127,61	3,22	17,45	42,93
5-10	0,23	11,15	1,55	487,34	2,87	9,99	45,61	1,40	15,61	2,84	92,30	3,04	21,77	36,81
10-20	0,12	6,69	1,43	471,51	2,01	9,48	38,72	0,76	13,12	2,08	103,93	3,69	17,87	39,80
20-40	0,06	9,98	1,24	488,99	3,51	10,35	54,37	0,34	9,28	1,26	98,92	3,64	18,61	39,41
40-70	0,09	8,12	1,82	397,98	2,93	7,89	39,29	0,24	5,75	1,10	63,61	1,58	9,36	20,23
70+	0,07	9,07	1,64	709,96	5,79	6,75	83,02	0,04	4,39	1,20	60,95	1,60	8,09	21,81

Mn em P07 é diferente dos demais perfis, pois em todas as camadas mais de 80% do Mn está na forma disponível ou trocável (Fe-EX), aproximadamente 10% associado a carbonatos (Fe-CA) e os demais 10% são oriundos do somatório das demais frações (Fe-FR, Fe-LP, Fe-Cr e Fe-Py) (Figura 15). A interação de Mn com oxihidróxidos de Fe em solos amplamente conhecida ocorre na formação de complexos de esfera interna, através de grupos estruturais OH⁻ na superfície do oxihidróxido de Fe (ZHU et al., 2020), indisponibilizando momentaneamente este metal. A maior disponibilidade de Mn neste perfil está associada a baixa concentração de oxihidróxidos de Fe mais cristalino (hematita e goetita), pois na maior parte do perfil Fe-CR corresponde a menos de 10% das formas de Fe presente. Essa liberação de Mn deve ter ocorrido por meio da redução microbiana de Mn⁴⁺ e Fe³⁺ (XU; LI, 2024) devido as condições geoquímicas (pH e Eh) favorável no ambiente. Nos demais perfis, o Mn se encontra principalmente nas formas de Fe ligados e carbonatos (Fe-CA) e em formas amorfas de Fe, ferridrita e lepidocrocita (Fe-FR e Fe-LP). Comparativamente, nestes perfis o Mn está momentaneamente menos disponível em relação ao P07. Entretanto, isto pode mudar, sobretudo a longo prazo, porque em ambientes com oscilações redox o conteúdo de FeCR tende a diminuir visto que sua formação nestes ambientes é baixa e as fases de minerais de Fe pouco cristalinos (FeLP e FeFR) são mais suscetíveis à redução (WINKLER et al., 2018; ZHU et al., 2022). Assim, com oscilações redox constantes haverá uma capacidade cada vez menor dos minerais de Fe de baixa cristalinidade em controlar a retenção de Mn, levando a sua disponibilidade, como o observado em P07.

Figura 15. Teores médios de Mn em profundidade de acordo com o fracionamento de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirita (PY).





- Zinco

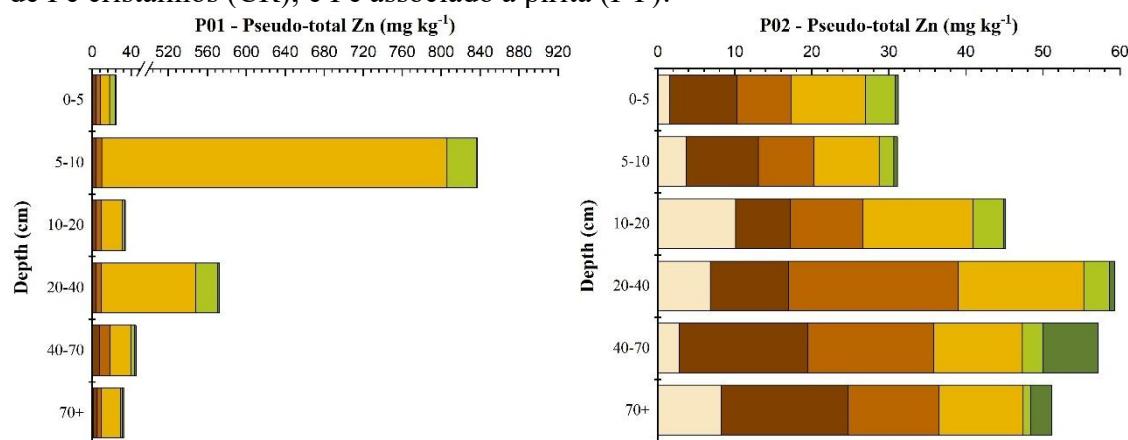
O zinco ocupa a segunda posição entre os metais nos perfis, exceto em P01, P03 e P05, onde aparece em primeiro lugar, os teores variam de 33,5 a 257,70 mg kg⁻¹ (Tabela 9). Todos os perfis estão acima dos teores de Zn determinados por Biondi (2011) para solos de referência

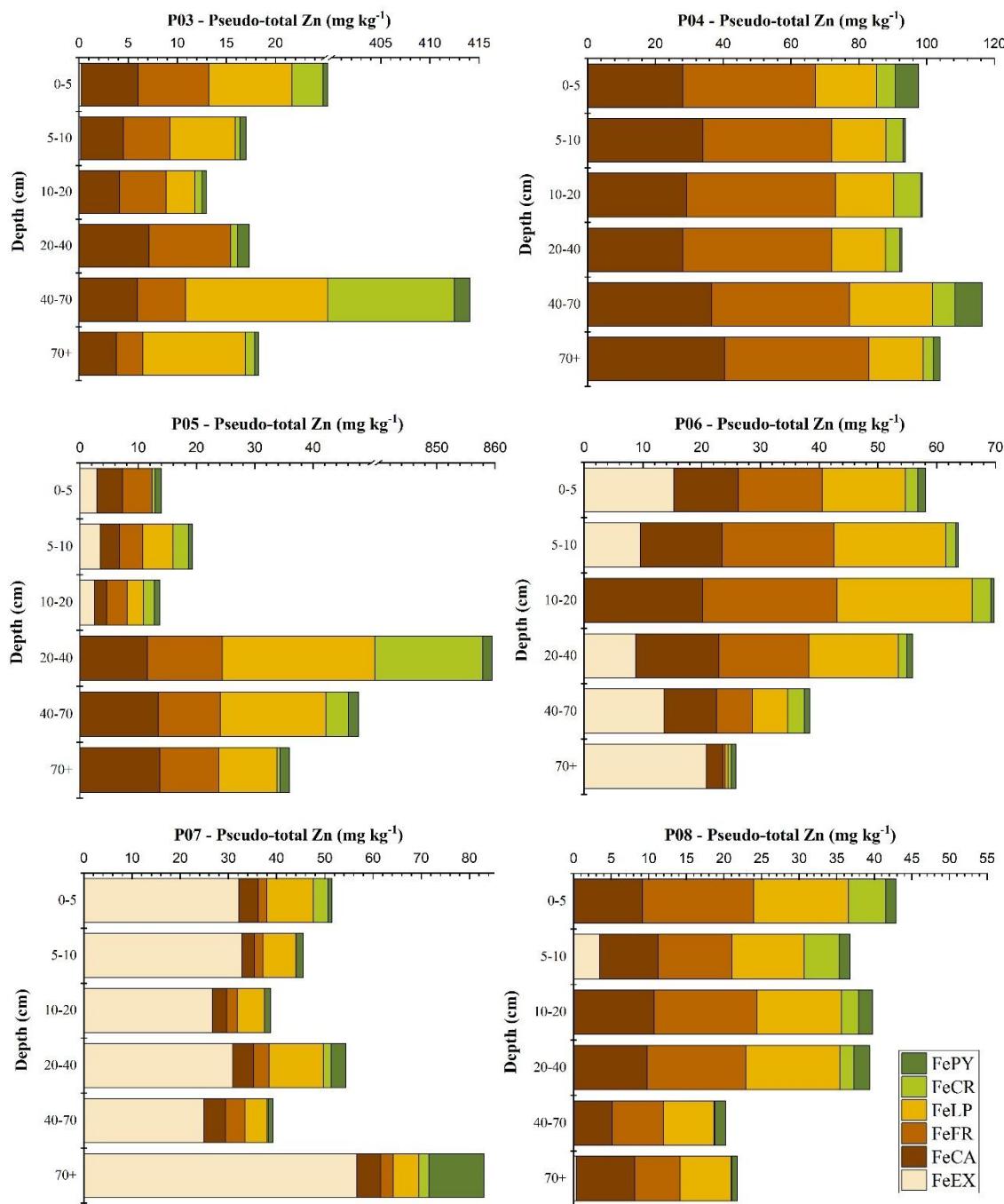
do estado de Pernambuco, como também (exceto em P08), os perfis têm teores maiores que os relatos por Araújo (2022) em manguezal urbano de região próxima. Mesmo em P01 que apresentou o maior teor de Zn, ainda se encontra abaixo do valor de prevenção determinado pelo CONAMA (300 mg kg^{-1}).

Comparando-se esses teores com valores de referência da qualidade de solo e sedimento adotados internacionalmente para estudos preliminares de contaminação e potencial de toxicidade em ambientes costeiros, observou-se que apenas em P01 e P05 os teores estão acima do limite TEL (limite mais conservativo) e abaixo do limite PEL demonstrando que nestes perfis efeitos tóxicos são possíveis, porém improváveis. Porém em P01, P03 e P01, observou-se que ao menos uma camada destes perfis apresentou valores superiores ao PEL que é a concentração mínima do metal em que efeitos tóxicos são observados em espécies sensíveis e também superiores ao ERM, concentração acima da qual são verificadas respostas a toxicidade (CCME, 1999; LONG et al., 1995).

Em P01, que apresentou o maior teor, cerca de 40 a 94% de Zn ao longo do perfil está ligado a lepidocrocita (Fe-LP), nos demais perfis mais de 50% do teor de Zn refere-se ao somatório das frações ligadas a carbonatos (Fe-CA) e ligadas as formas de Fe mais amorfa (Fe-FR e Fe-LP) (Figura 16), a exceção ocorre em P07 onde ao menos 50% do Zn está na forma trocável (Fe-EX), semelhante ao observado para Mn neste perfil.

Figura 16. Teores médios de Zn em profundidade de acordo com o fracionamento de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirita (PY).





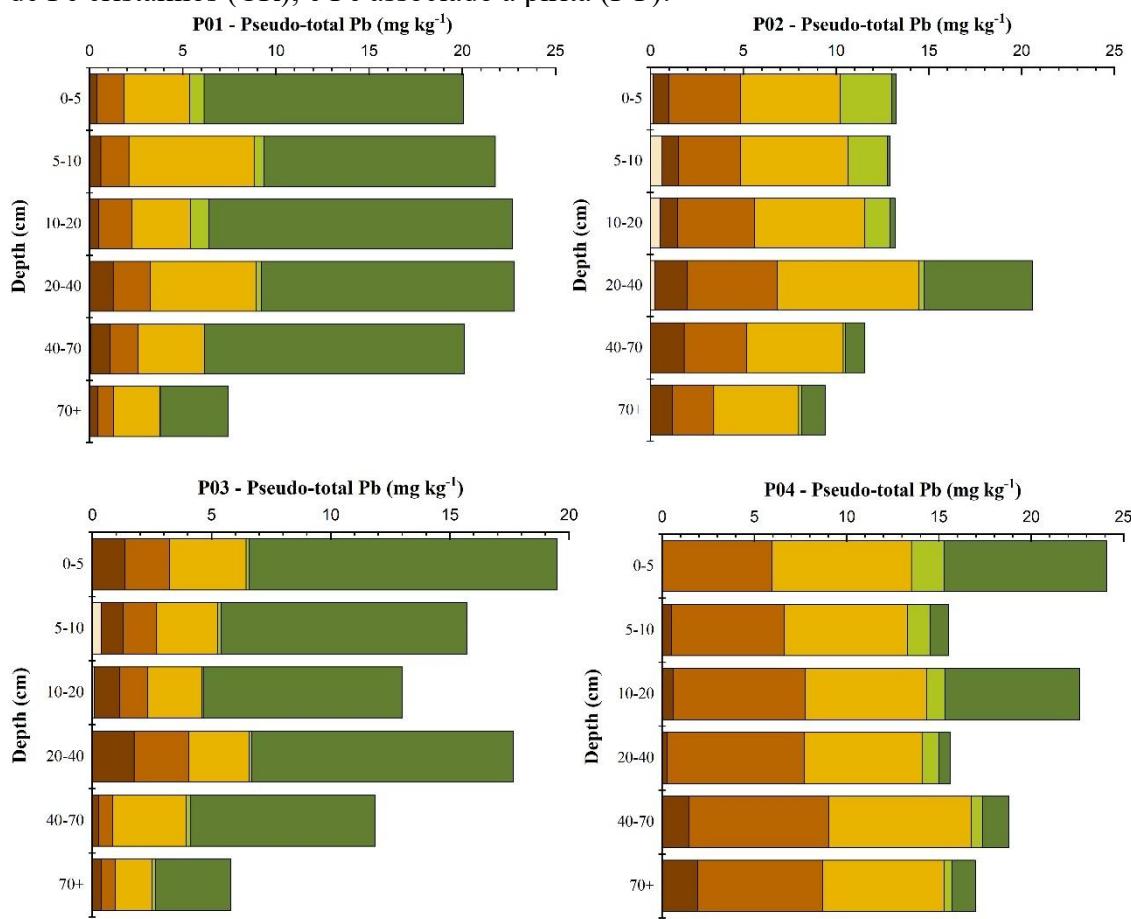
- Chumbo

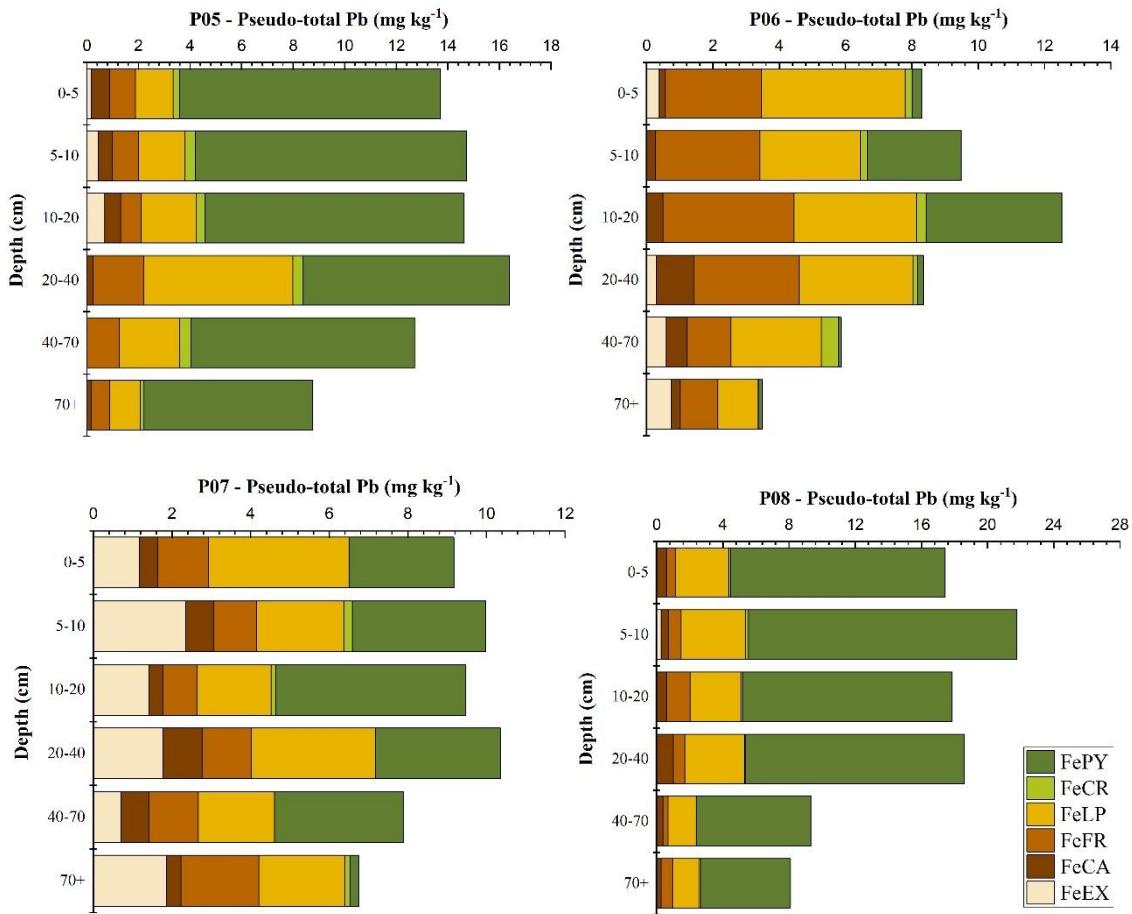
Os teores médios de chumbo variaram de 8,00 a 19,15 mg kg⁻¹ nos perfis (Tabela 9). Nos perfis de referência do estado de Pernambuco, teores em torno de 8 mg kg⁻¹ de Pb se assemelham aos perfis do Agreste (8,25 mg kg⁻¹) e Sertão (8,21 mg kg⁻¹), teores próximos de 19 mg kg⁻¹ se assemelham aos teores encontrados para a região da Zona da Mata (16,85 mg kg⁻¹

¹⁾ (BIONDI, 2010). Os teores de Pb deste estudo estão abaixo dos teores encontrados por Araújo et al. (2022) e dos valores de prevenção do CONAMA (2009), como também são inferiores ao TEL.

A fração pirítica em P01, P03, P05, P07 e P08 é mais relevante nos teores de Pb, representando ao menos 50% do valor total, nos demais perfis a maior porcentagem está associada as frações de ferro amorfá (Fe-FR e Fe-LP) (Figura 17).

Figura 17. Teores médios de Pb em profundidade de acordo com o fracionamento de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirita (PY).

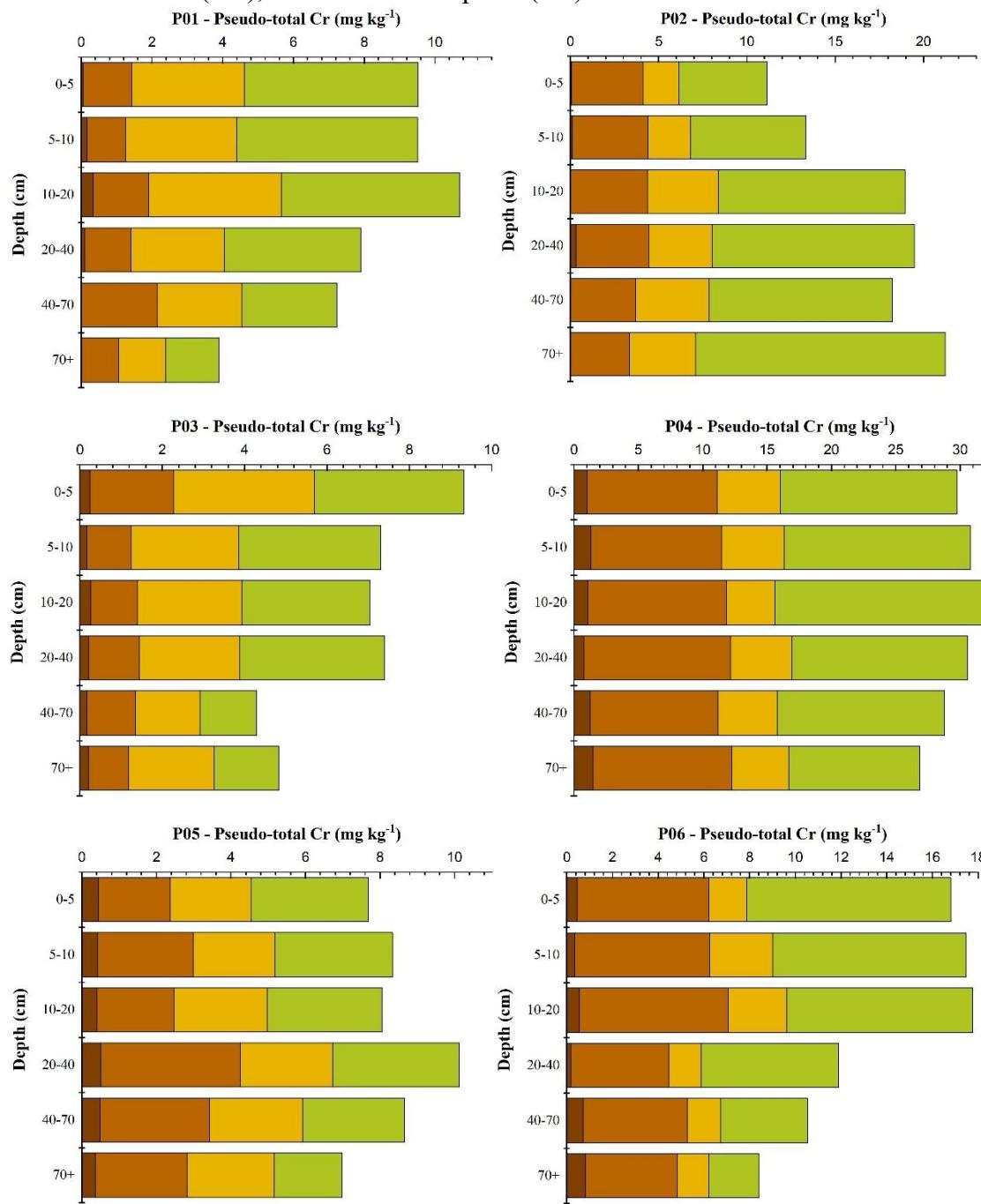


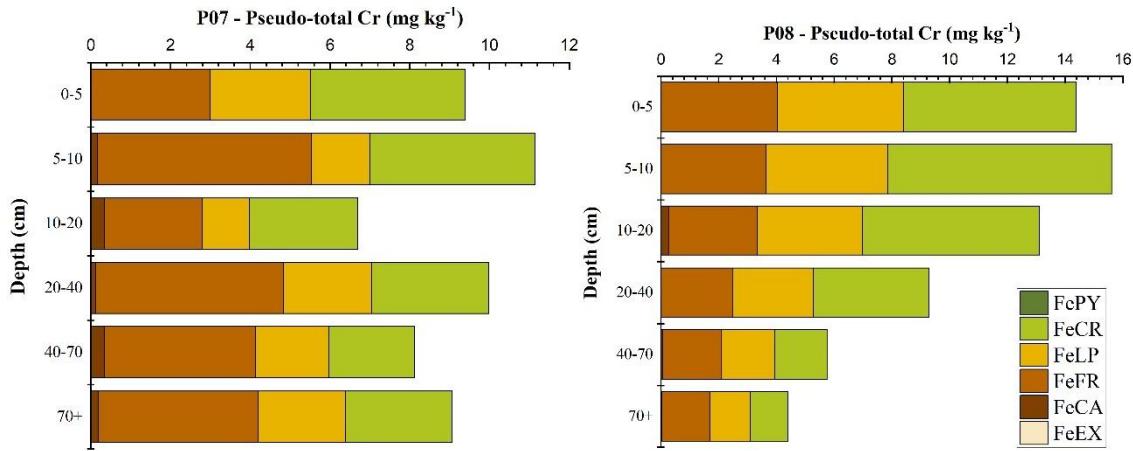


- Crômio, Cobre, Níquel e Cádmio

Nos perfis, os teores médios de crômio variaram entre 6,70 a 29,80 mg kg⁻¹ (Tabela 2), são valores bem abaixo dos solos de referência do estado (Biondi, 2010), como também estão abaixo dos limites internacionais que representam algum nível de toxicidade e do valor de prevenção do CONAMA (2009). As frações mais relevantes nos teores de Cr são aquelas referentes aos oxihidróxidos de Fe (Fe-FR, Fe-LP e Fe-CR) (Figura 18), representando em torno de 70% ou mais do Cr total, com destaque na maioria dos perfis para a fração de Fe mais cristalina (Fe-CR). O P07 é o único perfil que apresenta teor relevante de Cr trocável.

Figura 18. Teores médios de Cr em profundidade de acordo com o fracionamento de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirita (PY).

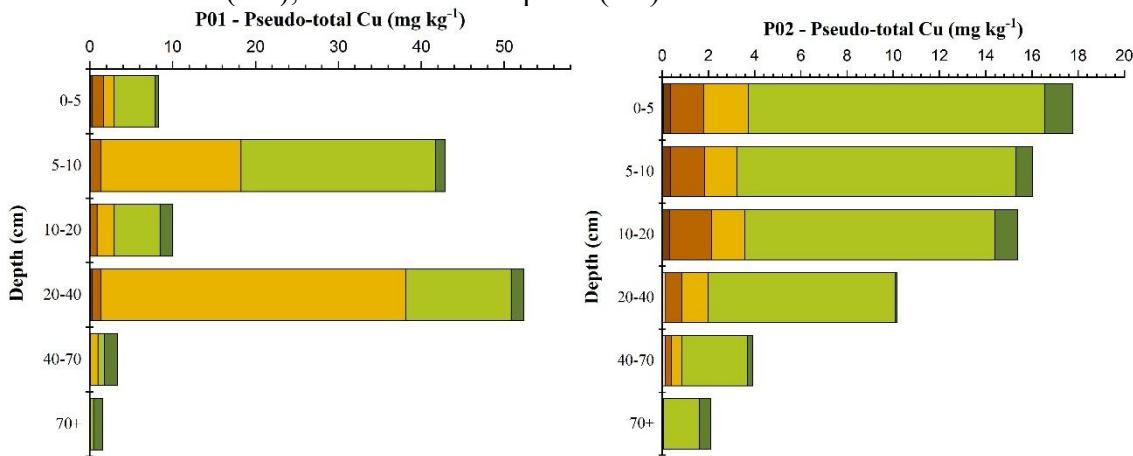


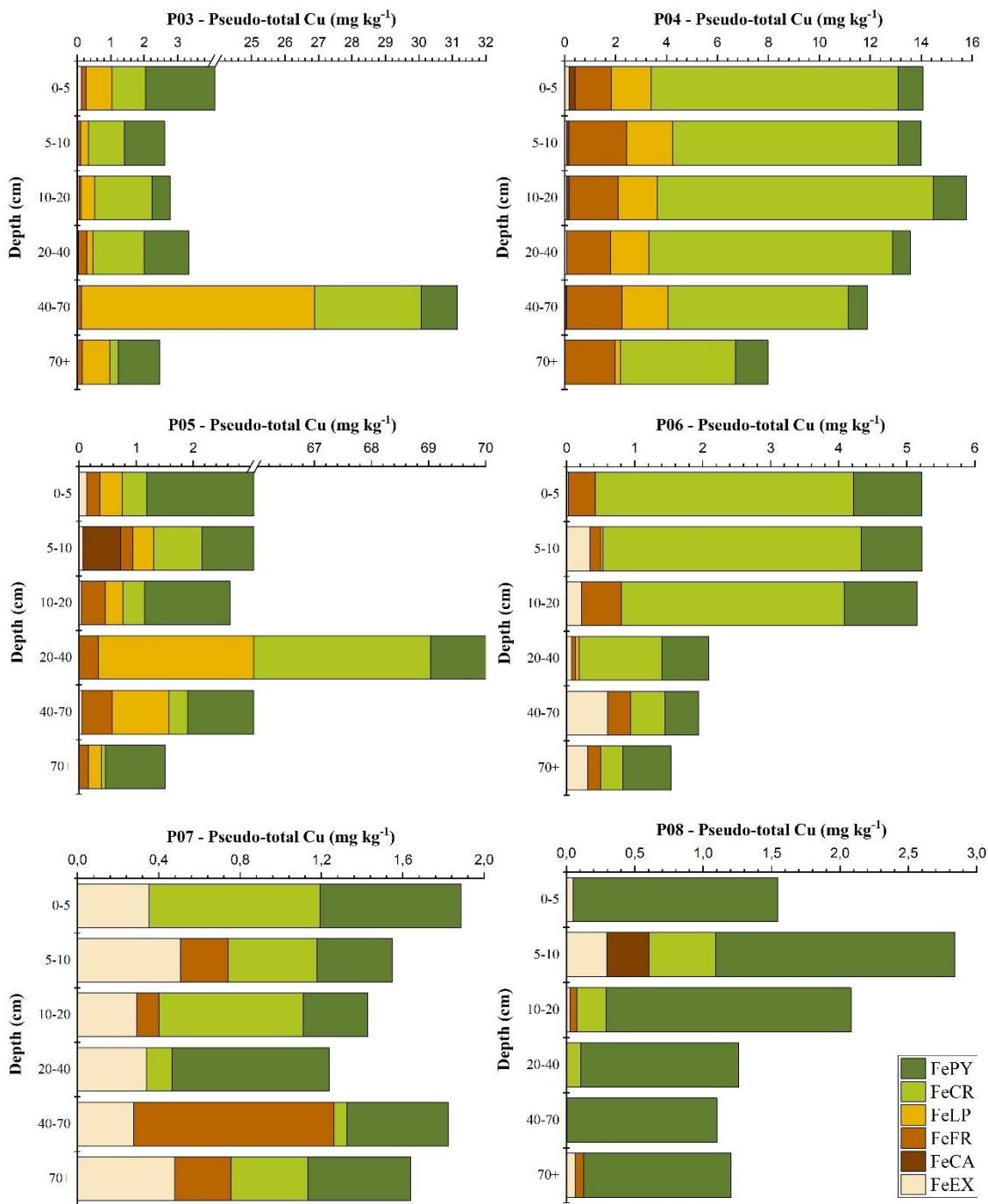


A variação nos teores de cobre foi de 1,59 a 19,77 mg kg⁻¹ (Tabela 9), comparando-se com os valores de referência dos solos do estado, teores entre 8 e 10 mg kg⁻¹ são verificados na região Zona da mata e do Sertão, enquanto teores menores que 3,00 mg kg⁻¹ é a média da região Agreste, assim P01, P02, P04 e P05 têm teores médios de Cu acima dos valores de referência (BIONDI et al., 2011). O maior teor observado em P01, é o único perfil que tem teor acima do limite de TEL, mas inferior ao valor de prevenção do CONAMA (2009).

Os oxihidróxidos de Fe mais cristalinos, hematita e goetita, são as frações que representa a maior porcentagem de Cu, cerca de mais de 60%, na maioria dos perfis. Porém em P08 a fração pirítica (Fe-PY) é a mais importante, pois representa mais de 80% do teor total de Cu ao longo do perfil. E em P07 a fração pirítica e trocável também são mais relevantes (Figura 19).

Figura 19. Teores médios de Cu em profundidade de acordo com o fracionamento de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirita (PY).

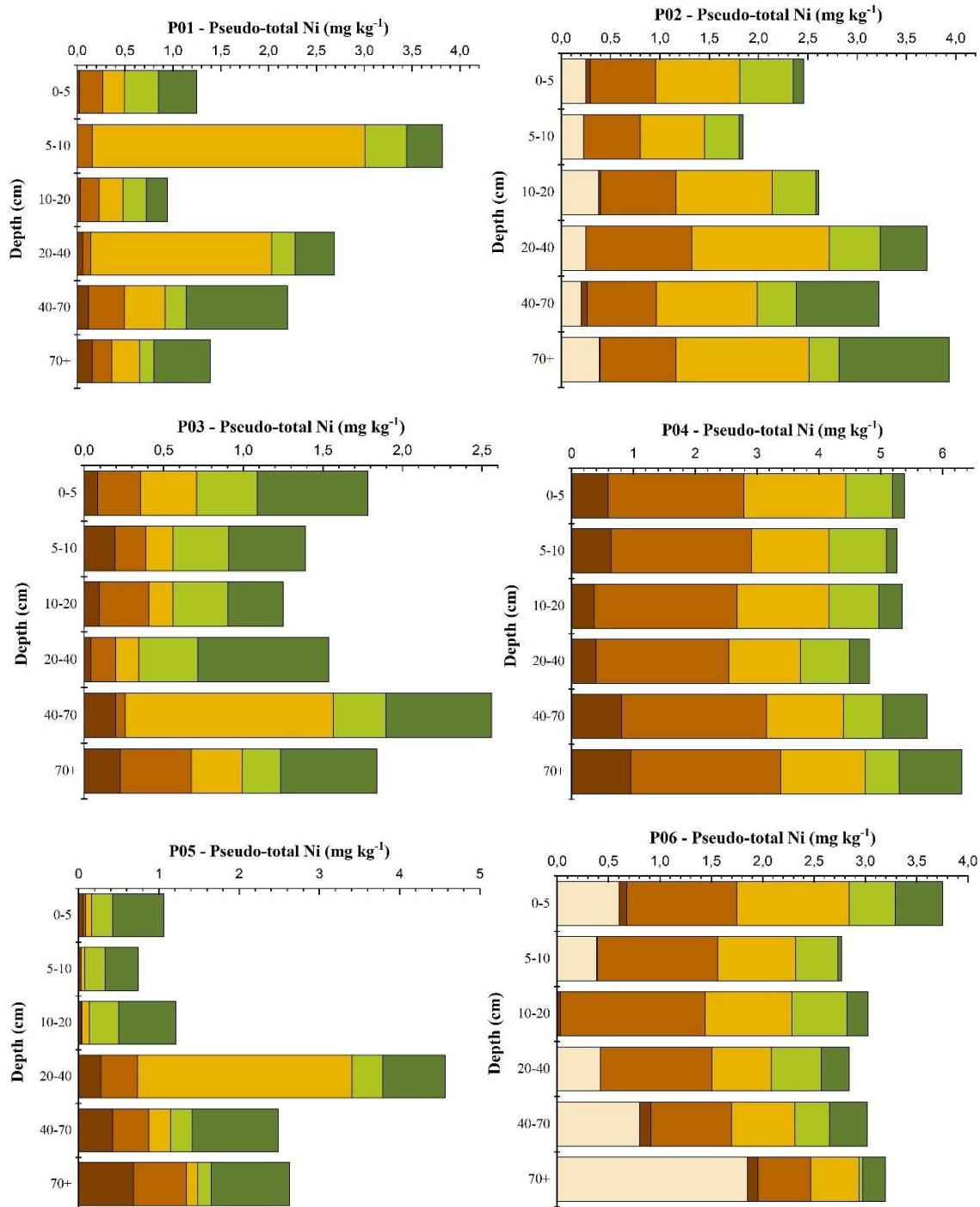


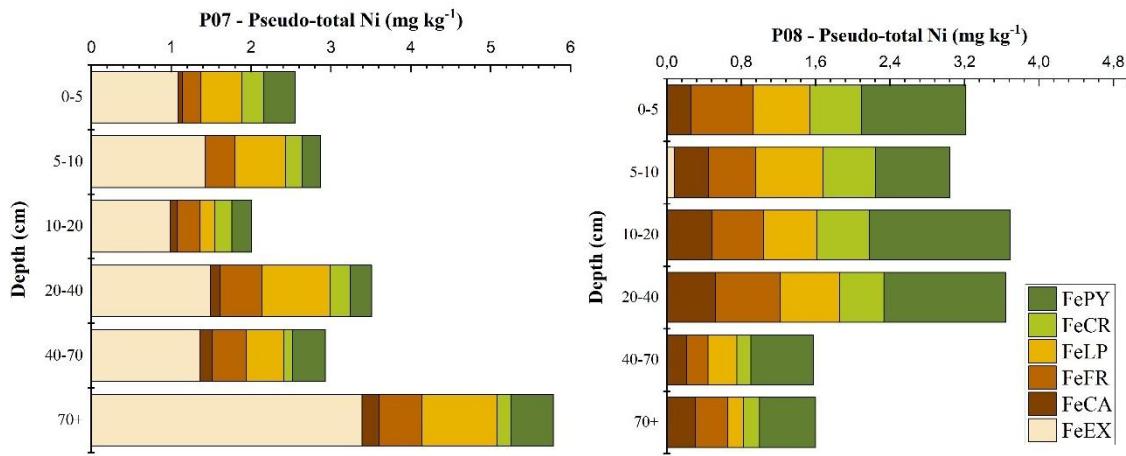


Os teores médios de níquel variaram de 1,73 a 5,48 mg kg^{-1} nos perfis (Tabela 9), este maior teor verificado em P04 é semelhante ao teor médio para solos de referência do Agreste (5,13 mg kg^{-1}) e da Zona da Mata (6,00 mg kg^{-1}), os demais perfis estão abaixo dos teores relatados por Biondi et al. (2011). Todos os perfis apresentam teores bem inferiores ao valor de prevenção (25 mg kg^{-1} , CONAMA, 2009) e do limite do TEL (15,9 mg kg^{-1}). Os oxihidróxidos (Fe-FR, Fe-LP e Fe-CR) de Fe, são as frações mais relevantes para os teores de Ni,

representando em torno de 70% ou mais do Ni total. O P07 é o perfil que apresenta teor relevante de Ni trocável, com mais de 40% do teor total em todas as camadas do perfil (Figura 20).

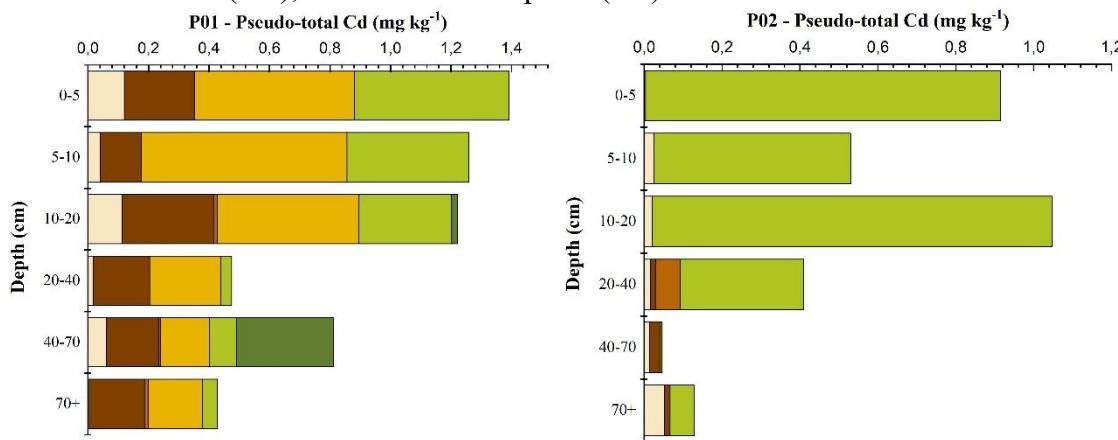
Figura 20. Teores médios de Ni em profundidade de acordo com o fracionamento de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à piritita (PY).

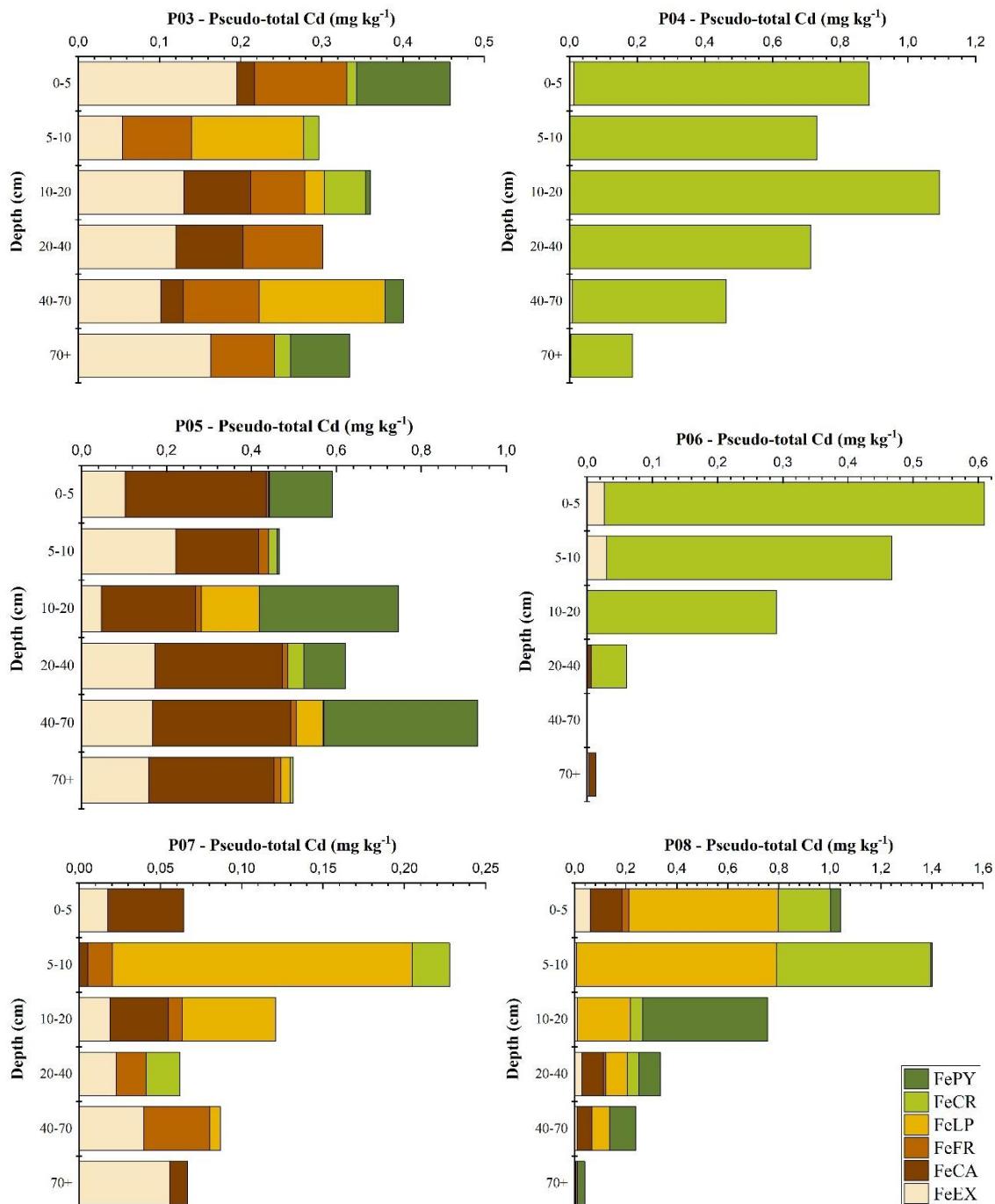




Nos perfis, os teores médios de cádmio foram os menores dentre os metais avaliados, variando de 0,10 a 0,93 mg kg^{-1} (Tabela 9), são valores que se assemelham aos solos de referência do estado (BIONDI, 2010). Apenas P01, que apresentou o maior teor, está cima do limite TEL, mas todos os perfis têm teores inferiores ao valor de prevenção do CONAMA (2009) que é de 1,3 mg kg^{-1} . Cd tem uma variação grande entre os perfis em relação ao fracionamento de Fe, pois, por exemplo, em P04 a fração pirítica (Fe-Py) representa praticamente 100% do teor total ao longo do perfil, enquanto isso em P02, P05 e P07 não tem nenhuma contribuição. Em P03 e P05 há uma parte relevante de Cd trocável e no geral, observa-se um destaque para os oxi-hidróxidos de Fe (Fe-FR, Fe-LP e Fe-CR) (Figura 21).

Figura 21. Teores médios de Cd em profundidade de acordo com o fracionamento de Fe nos solos do manguezal do Rio Ipojuca. Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à pirita (PY).





A retenção de metais pelos oxihidróxidos de Fe em ambientes óxicos é praticamente irreversível dada a formação de complexos estáveis entre os grupos OH⁻ e Fe³⁺ (CUI et al., 2020). Entretanto, em condições de baixa disponibilidade de O₂ e redução do Fe³⁺ pelos microrganismos promove a solubilização de Fe, limitando diretamente a capacidade do solo de imobilizar metais (HYUN et al., 2017; ZANG et al., 2014). Por isso, em ambientes estuarinos a geoquímica do Fe é especialmente determinante para a disponibilidade de metais. De fato,

observou-se uma correlação positiva entre os oxihidróxidos de Fe e os metais, com coeficiente de correlação variando de 0,3243 a 0,8822 (Tabela 10). Quando observado o conteúdo de Fe pseudo-total a correlação é ainda maior.

Tabela 10. Coeficiente de correlação de Spearman (r) entre as concentrações de metais e o fracionamento de Fe pseudo-total em perfis de solos do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.

Metal	FeEX	FeCA	FeFR	FeLP	FeCR	FePY	Fe Pseudo-total
Cd	-0,3367*	0,0767	0,2989*	0,4043*	0,4805*	-0,1551	0,4003*
Cr	-0,0694	0,5330*	0,8622*	0,8822*	0,8710*	0,0356	0,8976*
Cu	-0,3147*	0,3490*	0,5486*	0,5668*	0,6923*	-0,2990*	0,5479*
Mn	0,1615	0,3494*	0,5675*	0,4865*	0,3734*	0,0408	0,4815*
Ni	-0,0435	0,3343*	0,5417*	0,4746*	0,3573*	0,2955*	0,5868*
Pb	-0,3268*	0,0961	0,2152*	0,3243*	0,4452*	0,2103*	0,4188*
Zn	-0,1302	0,3156*	0,5546*	0,4775*	0,4153*	0,1818*	0,5630*

Fe solúvel e trocável (EX), Fe ligado a carbonatos (CA), Fe associado à ferridrita (FR); Fe associado à lepidocrocita (LP); Fe associado a oxihidróxidos de Fe cristalinos (CR); e Fe associado à piritá (PY).

De maneira geral, à medida que avança a profundidade do perfil, há diminuição nos teores dos metais (Figura 21), pois também foi observado diminuição dos oxihidróxidos de Fe, evidenciando a correlação entre estes minerais e os metais, bem como a importância destas formas de Fe para a disponibilidade de metais neste manguezal. Isto, por exemplo, pode ser especialmente observado no P08, onde houve redução de 90% nos oxihidroxídos de Fe e de Cd da camada superficial para a mais profunda (Figura 21).

Como os manguezais são ambientes altamente reativos e sujeitos a rápidas mudanças nas condições redox, qualquer difusão de oxigênio no solo, por exemplo na superfície do sistema radicular, favorece a precipitação de oxihidróxidos (ZHU et al., 2022), principalmente as formas de Fe pouco cristalinos, como ferridrita e lepidocrocita (QUEIRÓZ et al., 2022). Esses minerais por serem altamente reativos adsorvem e imobilizam metais solúveis de forma eficiente por meio de mecanismos específicos de adsorção (ZHU et al., 2020). Assim, Mn por exemplo, sendo um elemento sensível às condições redox, pode precipitar (como oxihidróxidos de Mn) ou ser adsorvido em oxihidróxidos de Fe, favorecendo sua permanência no solo de manguezal (QUEIROZ et al., 2021; XU; LI, 2024). Semelhantemente, nestes ambientes a disponibilidade de Zn, Cu e Ni pode ser controlada por troca iônica e reações específicas de adsorção com oxi-hidróxidos (ZHU et al., 2022).

Dessa forma, pensando no solo de manguezal como sumidouro de metais, condições geoquímicas que favoreçam o aumento dos oxihidróxidos de Fe pouco cristalino pode levar a um controle temporário da retenção de metais devido à sua maior suscetibilidade à dissolução em ambientes redox ativos, este controle na disponibilidade dos metais pode ser maior quando as condições favorecerem a formação de pirita, mineral mais estável no ambiente de manguezal.

5.4. Conclusões

As concentrações de metais em profundidade nos perfis de solo do manguezal do Rio Ipojuca têm uma composição decrescente, no geral, de Mn > Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd. De acordo com diretrizes brasileiras e internacionais, não há contaminação importante por metais neste manguezal. Entretanto, há teor elevado de Mn em P07 com indícios de origem antrópica.

A geoquímica de Fe nos solos deste estudo tem um papel fundamental na retenção dos metais, principalmente as frações de oxi-hidróxidos de Fe (FeFR, FeLP e FeCR), ferridrita, lepidocrocita, hematita e goetita. Entretanto, como são minerais sensíveis as condições redox, a retenção dos metais pode ser efêmera, dada as mudanças constantes nas condições geoquímicas dos manguezais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHASSAN, A. B.; ALJAHDALI, M. O. Fractionation and Distribution of Rare Earth Elements in Marine Sediment and Bioavailability in *Avicennia marina* in Central Red Sea Mangrove Ecosystems. *Plants*, v. 10 (6), 2021. <https://doi.org/10.3390/plants10061233>

ALJAHDALI, M. O.; ALHASSAN, A. B. Rare Earth Elements and Bioavailability in Northern and Southern Central Red Sea Mangroves, Saudi Arabia. *Molecules*, 27(14), 4335, 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27144335>

ALMEIDA, B. G. de. **Métodos alternativos de determinação de parâmetros físicos do solo e uso de condicionadores químicos no estudo de qualidade do solo**. 2008. 103p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade de São Paulo, Piracicaba-SP, 2008.

ALVES BISPO, MENEZES, M. D.; FONTANA, A.; SARKIS, J. E. S.; GONÇALVES, C. M.; CARVALHO, T. S.; CURTI, N.; GUILHERME, L. R. G. Rare earth elements (REEs): geochemical patterns and contamination aspects in Brazilian benchmark soils. *Environmental Pollution*, v. 289, 117972, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117972>

ANDRADE, G. R. P.; CUADROS, J.; BARBOSA, J. M. P.; VIDAL-TORRADO, P. Clay minerals control rare earth elements (REE) fractionation in Brazilian mangrove soils. *Catena*, v. 209, 105855, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105855>

APAC – Agência Pernambucana de Águas e Clima. **Relatório de situação de recursos hídricos do Estado de Pernambuco 2011/2012**. Recife, 2013, 116p.

ARAÚJO, P. R. M.; BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; SILVA, F. B. V. da; SILVA, W. R. da; SILVA, F. L. da; FERREIRA, D. K. M. Assessing the spatial distribution and ecologic and human health risks in mangrove soils polluted by Hg in northeastern Brazil. *Chemosphere*, v. 266, 129019, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129019>

ARAÚJO, P. R. M; BIONDI, C. M.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; DA SILVA, F. B. V.; FERREIRA, T. O.; DE ALCÂNTARA, S. F. Geospatial modeling and ecological and human health risk assessments of heavy metals in contaminated mangrove soils. *Marine Pollution Bulletin*, v. 177, p. 113489, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113489>

BASTAKOT, U.; BOURGEOIS, C.; MARCHAND, C.; ALFARO, A. Urban-rural gradients in the distribution of trace metals in sediments within temperate mangroves (New Zealand). *Marine Pollution Bulletin*, v. 149, 110614, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110614>

BERNARDINO, A. F.; NÓBREGA, G. N.; FERREIRA, T. O. Consequences of terminating mangrove's protection in Brazil. *Marine Policy*, v. 125, 104389, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.marpol.2020.104389>

CASTRO, E.; PINEDO, J.; MARRUGO, J.; LÉON, I. Retention and vertical distribution of heavy metals in mangrove sediments of the protected area swamp of Mallorquin, Colombian Caribbean. **Regional Studies in Marine Science**, v. 49, 102072, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.102072>

CHEN, C.; HALL, S. J.; COWARD, E.; THOMPSON, A. Iron-mediated organic matter decomposition in humid soils can counteract protection. **Nature Communications**. v. 11, 2255, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16071-5>

COSTA, M.; HENRIQUES, B.; PINTO, J.; FABRE, E.; DIAS, D.; SOARES, J.; CARVALHO, L.; VALE, C.; PINHEIRO-TORRES, J.; PEREIRA, E. Influence of toxic elements on the simultaneous uptake of rare earth elements from contaminated waters by estuarine macroalgae. **Chemosphere**, v. 252, 126562, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126562>

CUI, H.; ZHONG, R.; XIE, Y.; YUAN, X.; LIU, W.; BRUGGER, J.; YU, C. Forming sulfate- and REE-rich fluids in the presence of quartz. **Geology**, v. 48 (2), 145-148, 2020.
<https://doi.org/10.1130/G46893.1>

CULLERS, R. L.; BARRET, T.; CARLSON, R.; ROBINSON, B. Rare-earth element and mineralogic changes in Holocene soil and stream sediment: A case study in the Wet Mountains, Colorado, U.S.A. **Chemical Geology**, v. 63, 3-4, 1987.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90167-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90167-7)

DAVRANCHE, M.; GRYBOS, M.; GRUAU, G.; PÉDROT, M.; DIA, A.; MARSAC, R. Rare earth element patterns: a tool for identifying trace metal sources during wetland soil reduction. **Chemical Geology**, v. 284, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.014>

DAVRANCHE, M.; DIA, A.; FAKIN, M.; NOWACK, B.; GRUAU, G.; ONA-NGUEMA, G.; PETITJEAN, P.; MARTIN, S.; HOCHREUTENER, R. Organic matter control on the reactivity of Fe(III)-oxyhydroxides and associated as in wetlands soils: A kinetic modeling study. **Chemical Geology**, v. 335, 24-35, 2013.
<https://doi-org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.chemgeo.2012.10.040>

FANG, X.; PENG, B.; GUO, X.; WU, S.; XIE, S.; WU, J.; YANG, X.; CHEN, H.; DAI, Y. Distribution, source and contamination of rare earth elements in sediments from lower reaches of the Xiangjiang River, China. **Environmental Pollution**, v. 336, 122384, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122384>

FERREIRA, T.O.; OTERO, X.L.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. **Geoderma**, v. 142, 36–46, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.07.010>

FREITAS, T. O. P. de; PEDREIRA, R. M. A.; HATJE, V. Distribution and fractionation of rare earth elements in sediments and mangrove soil profiles across an estuarine gradient. **Chemosphere**, v. 264, 128431, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128431>

GUÉNET, H.; DEMANGEAT, E.; DAVRANCHE, M.; VANTELON, D.; PIERSON-WICHMANN, A-C.; JARDÉ, E.; COZ, M. B.; LOTFI, E.; DIA, A.; JESTIN, J. Experimental evidence of REE size fraction redistribution during redox variation in wetland soil. **Science of The Total Environment**, v. 631-632, 580-588p, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.005>

HANNIGAN, R.; DORVAL, E.; JONES, C. The rare earth element chemistry of estuarine surface sediments in the Chesapeake Bay. **Chemical Geology**, v. 272, 20–30, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.01.009>

HASAN, M.R.; ANISUZZAMAN, M.; CHOUDHURY, T.R.; ARAI, T.; YU, J.; ALBESHR, M.F.; HOSSAIN, M.B. Vertical distribution, contamination status and ecological risk assessment of heavy metals in core sediments from a mangrove-dominated tropical river.

Marine Pollution Bulletin. v. 189, 114804, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114804>

HORBE, A. M. C.; COSTA, M. L. Lateritic crusts and related soil in eastern Brazilian Amazonia. **Geoderma**, v. 126, 225–239, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.09.011>

HOSSAIN, M.B.; SULTANA, J.; JOLLY, Y.N.; NUR, A.-A.U.; SULTANA, S.; MIAZEE, R.; ISLAM, M.S.; PARAY, B.A.; ARAI, T.; YU, J. Seasonal variation, contamination and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of coastal wetlands along the bay of Bengal. **Marine Pollution Bulletin**., v. 194, 115337, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115337>

HOWARD, J.; HOYT, S.; ISENSEE, K.; TELSZEWSKI, M.; PIDGEON, E.; 2014. **Coastal Blue Carbon: Methods for Assessing Carbon Stocks and Emissions Factors in Mangroves, Tidal Salt Marshes, and Seagrasses**. Conservation International, Intergovernmental Oceanographic Commission of UNESCO, International Union for Conservation of Nature, Arlington, VA, USA.

ICMBio – Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. **Atlas dos Manguezais do Brasil**, Brasília. 2018, 176 p.

KOKA, E. G.; MASAO, C. A.; LIMBU, S. M.; KILAWE, C. J.; NORBERT, J., PAULINE, N. M.; PERFECT, J.; MABHUYE, E. B. A systematic review on distribution, sources and impacts of heavy metals in mangrove ecosystems. **Marine Pollution Bulletin**, v. 213, 117666, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2025.117666>

LARA, M. C.; BUSS, H. L.; PETT-RIDGE, J. C. The effects of lithology on trace element and REE behavior during tropical weathering. **Chemical Geology**, v. 500, 88-102, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.09.024>

MANDAL, S. K.; RAY, R.; GONZ'ALEZ, A. G.; MAVROMATIS, V.; POKROVSKY, O. S.; JANA, T. K. State of rare earth elements in the sediment and their bioaccumulation by mangroves: a case study in pristine islands of Indian Sundarban. **Environmental Science Pollution Research**, v. 26, 9146–9160, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04222-1>

MCLENNAN, S. M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems.**, v. 2, 1021, 2021.

<https://doi.org/10.1029/2000GC000109>

MILLER, W. P.; MILLER, D. M. A micro-pipette method for soil mechanical analysis. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 18 (1), 1987.

<https://doi.org/10.1080/00103628709367799>

NÓBREGA, G. N.; FERREIRA, T. O.; ROMERO, R. E.; MARQUES, A. G. B.; OTERO, X. L. Iron and sulfur geochemistry in semi-arid mangrove soils (Ceará, Brazil) in relation to seasonal changes and shrimp farming effluents. **Environmental Monitoring and Assessment.**, v. 185, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3108-4>

NOZAKI, Y.; LERCHE, D.; ALIBO, D. S.; SNIDVONGS, A. The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, 3983–3994, 2000.

[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00473-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00473-7)

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

QUEIROZ, H. M.; NÓBREGA, G. N.; FERREIRA, T. O.; ALMEIDA, L. S.; ROMERO, T. B.; SANTAELLA, S. T.; BERNADINO, A. F.; OTERO, X. L. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? **Science of the Total Environment**, 637–638, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370>

QUEIRÓZ, H. M.; YING, S. C.; BERNARDINO, A. F.; BARCELLOS, D.; NÓBREGA, G. N.; OTERO, X. L.; FERREIRA, T. O. Role of Fe dynamic in release of metals at Rio Doce estuary: Unfolding of a mining disaster. **Marine Pollution Bulletin**, v. 166, 112267, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112267>

QUEIROZ, H. M.; FERREIRA, T. O.; FANDINO, V. S.; BRAGANTINI, I. O. B. F.; BARCELOS, D. NÓBREGA, G. N.; FERREIRA, A. D.; GOMES, L. E. O. Changes in soil iron biogeochemistry in response to mangrove dieback. **Biogeochemistry**, v. 158:357–372, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10533-022-00903-1>

RAHMAN, S. U.; HAN, J. C.; ZHOU, Y.; AHMAD, M.; LI, B. WANG, Y.; HUANG, Y.; YASIN, G. ANSARI, M. J.; SAEED, M.; AHMAD I. Adaptation and remediation strategies of mangroves against heavy metal contamination in global coastal ecosystems: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 441, 140868, 2024.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140868>

SAPPAL, S. M.; RAMANATHAN, A. L.; RANJAN, R. K.; SINGH, G.; KUMAR, A. Rare earth elements as biogeochemical indicators in mangrove ecosystems (Pichavaram, Tamilnadu, India). **Jouranl of Sedimentary Research**, v. 84, 781–791, 2014.

<https://doi.org/10.2110/jsr.2014.63>

SHENG, D.; MENG, X.; WEN, X.; WU, J.; YU, H.; WU, M. Contamination characteristics, source identification, and source-specific health risks of heavy metal (loid)s in groundwater of an arid oasis region in Northwest China. **Science of Total Environment**, v. 841, 156733, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156733>

SHOLKOVITZ, E. R.; ELDERFIELD, H. Cycling of dissolved rare earth elements in Chesapeake Bay. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 2, 157–176, 1988.
<https://doi.org/10.1029/GB002i002p00157>

SHOLKOVITZ, E. R. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 57, 2181–2190, 1993.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90559-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90559-F)

SHYNU, R.; RAO, V. P.; KESSARKAR, P. M.; RAO, T. G. Rare earth elements in suspended and bottom sediments of the Mandovi estuary, central west coast of India: Influence of mining. **Estuarine Coastal and Shelf Science.**, v. 94; 355-368, 2011.
<https://doi.org/10.1016/J.ECSS.2011.07.013>

SILVA, Y. J. A. B. da; NASCIMENTO, C. W. A. do; SILVA, Y. J. A. B. da; AMORIM, F. F.; CANTALICE, J. R. B.; SINGH, V. P.; COLLINS, A. L. Bed and suspended sediment-associated rare earth element concentrations and fluxes in a polluted Brazilian river system. **Environmental Science and Pollution Research**, 2018.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3357-4>

SILVA, Y. A. B.; CANTALICE, J. R. B.; SINGH V. P., NASCIMENTO, C. W. A.; WILCOX, B. P.; SILVA, Y. A. B. Heavy metal concentrations and ecological risk assessment of the suspended sediments of a multi-contaminated Brazilian watershed. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 41, e42620, 2019. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v41i1.42620>

SILVA, M.C.; DO NASCIMENTO MONTE, C.; DE SOUZA, J.R.; SELFE, A.C.C.; ISHIHARA, J.H. Mapping of metals contamination in coastal sediments around the world in the last decades: A bibliometric analysis and systematic review. **Marine Pollution Bulletin.**, v. 205, 116572, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116572>

SOARES, M. O.; TEIXIERA, C. E. P.; BEZERRA, L. E. A.; RABELO, E. F.; CASTRO, I. B.; CAVALCANTE, R. M. The most extensive oil spill registered in tropical oceans (Brazil): the balance sheet of a disaster. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, 19869–19877, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18710-4>

SRH – Secretaria de Recurso Hídricos. **Plano hidroambiental da bacia hidrográfica do Rio Ipojuca: Tomo I - Diagnóstico Hidroambiental**, v. 02/03 / Projetos Técnicos. Recife, 2010, 189p.

SUNDARAY, S. K.; NAYAK, B. B.; LIN, S.; BHATTA, D. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments – A study: Mahanadi basin, India. **Journal Hazardous Materials.**, v. 186, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.081>

TAYLOR, S. R.; S. M., MCLENNAN. **The Continental Crust: Its Composition And Evolution**, Blackwell, Mal-den, Mass., 1985.

WANG, M., CHEN, Q.; CUI, J., YU, Z.; WANG, W., SUN, Z., CHEN, Q. Distribution, ecological risk, and sediment-influencing mechanisms of heavy metals in surface sediments along the intertidal gradient in typical mangroves in Hainan, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 206, 116677, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116677>

WELCH, S. A.; CHRISTY, A. G.; ISAACSON, L.; KIRSTE, D. Mineralogical control of rare earth elements in acid sulfate soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.017>

XU, F.; LI, P. Biogeochemical mechanisms of iron (Fe) and manganese (Mn) in groundwater and soil profiles in the Zhongning section of the Weining Plain (northwest China). **Science of the Total Environment**, v. 939, 173506, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173506>

YADAV, K.K.; GUPTA, N.; PRASAD, S.; MALAV, L.C.; BHUTTO, J.K.; AHMAD, A.; GACEM, A.; JEON, B.-H.; FALLATAH, A.M.; ASGHAR, B.H. An eco-sustainable approach towards heavy metals remediation by mangroves from the coastal environment: a critical review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 188, 114569, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114569>

ZHOU, X.; WANG, Y.-P.; SONG, Z. Heavy metal contamination and ecological risk assessments in urban mangrove sediments in Zhanjiang Bay, South China. **ACS Omega** 7, v. 24, 21306–21316, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02516>

ZHU, L.; ZHANG, X.; ZHANG, J.; LIU, T.; QIU, Y. Saltwater intrusion weakens Fe-(oxyhydr)oxide-mediated (im)mobilization of Ni and Zn in redox-fluctuating soil–groundwater system. **Water Research**, v. 221, 118799, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118799>

6. CONCLUSÃO GERAL

Este trabalho a respeito do estudo dos contaminantes orgânicos e inorgânicos em solos de manguezal, com foco no estuário do Rio Ipojuca, em Pernambuco, Brasil, por meio de uma abordagem multidisciplinar que integrou análises químicas, geoquímicas, físicas e ambientais, foi possível caracterizar a distribuição e a origem dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), dos Elementos Terras Raras (ETRs) e de metais pesados, além de avaliar a importância da geoquímica do ferro na dinâmica desses contaminantes.

Os resultados demonstraram a presença significativa de HPAs nos solos estudados, com predominância de compostos de alto peso molecular, o que indica uma origem majoritariamente pirogênica, associada a atividades antrópicas como o derramamento de petróleo ocorrido na costa nordestina entre 2019 e 2020. A distribuição vertical desses compostos revelou maior acúmulo nas camadas superficiais, correlacionando-se com o teor de carbono orgânico total e a fração argilosa do solo.

Os ETRs apresentaram padrões de acúmulo relacionados à granulometria, à matéria orgânica e, sobretudo, à presença de ferro e manganês, evidenciando um comportamento geoquimicamente condicionado. A dinâmica redox e as diferentes formas de ferro, como os óxihidróxidos amorfos, cristalinos e sulfetos, mostraram-se determinantes para a retenção ou mobilização dos ETRs e metais pesados, mostrando que solos de manguezal funcionam como reservatórios temporários desses contaminantes, cuja estabilidade depende fortemente das condições ambientais.

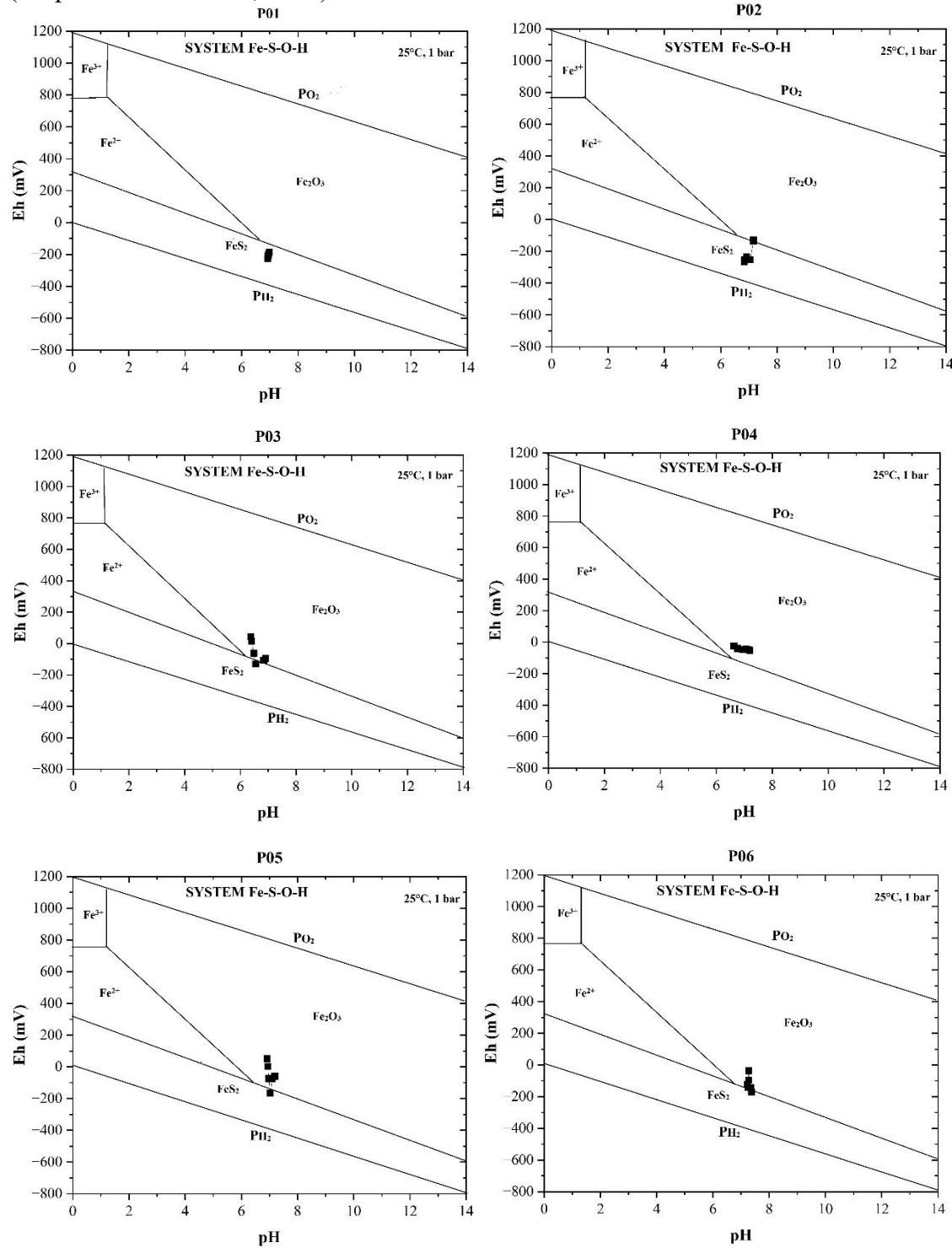
Este trabalho promove avanço no conhecimento sobre os processos de retenção, mobilidade e potencial liberação de contaminantes em solos de manguezal, especialmente em ambientes tropicais sob pressão antrópica crescente. Assim, este trabalho contribui não apenas para a ciência do solo e a geoquímica ambiental, mas também para a gestão e conservação de ecossistemas costeiros sensíveis, como os manguezais. Os resultados obtidos evidenciam a necessidade de monitoramento contínuo e políticas públicas voltadas à proteção desses ecossistemas.

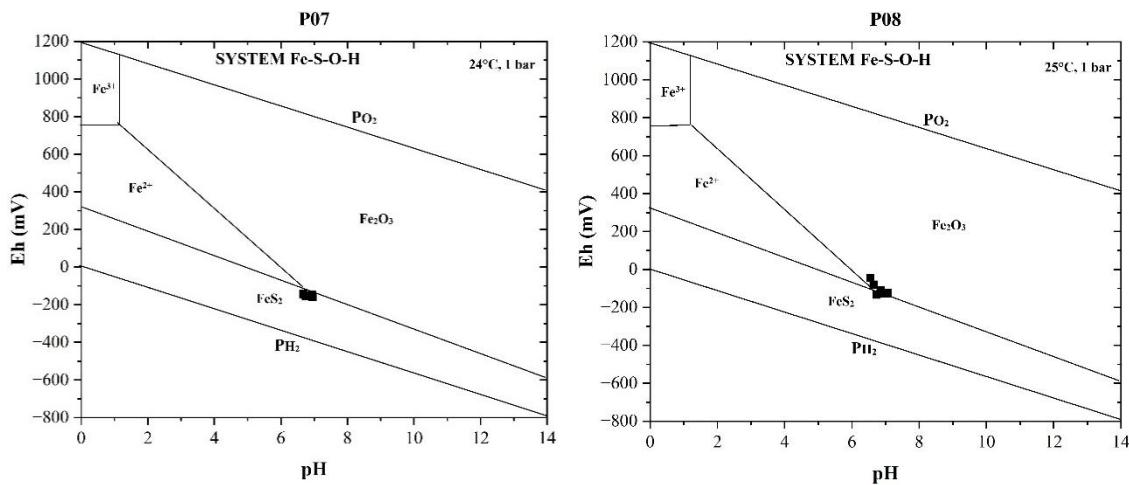
Diante disso, pesquisas futuras devem focar na avaliação da biodisponibilidade dos contaminantes identificados e seus impactos na biota local, na investigação da estabilidade a longo prazo das formas de retenção de metais e HPAs sob diferentes condições climáticas e sazonais, na expansão do estudo para outros estuários e manguezais brasileiros com o objetivo

de realizar análises comparativas, e no desenvolvimento de estratégias de remediação baseadas na dinâmica redox e no papel estabilizador dos minerais de ferro. Por fim, este estudo abre novas perspectivas para a sustentabilidade e a preservação dos solos de manguezal frente aos desafios ambientais contemporâneos.

APÊNDICES

Apêndice A. Diagrama Eh-pH do solo do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil (adaptado de Brookins, 1988).





Apêndice B. Classe textural do solo em profundidade do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco-Brasil.

	cm Camadas	Classe textural do solo
P01	0-5	Argiloso
	5-10	Argiloso
	10-25	Argiloso
	25-40	Argiloso
	40-70	Argiloso
	70+	franco-arenoso
P02	0-5	Argiloso
	5-10	Argiloso
	10-25	franco-argilo-siltoso
	25-40	argilo-siltoso
	40-70	argilo-siltoso
	70+	argilo-siltoso
P03	0-5	franco-argilo-arenoso
	5-10	franco-arenoso
	10-25	franco-arenoso
	25-40	franco-siltoso
	40-70	franco-argilo-arenoso
	70+	franco-argilo-arenoso
P04	0-5	argilo-siltoso
	5-10	argilo-siltoso
	10-25	argilo-siltoso
	25-40	argilo-siltoso
	40-70	argiloso
	70+	argilo-siltoso
P05	0-5	franco-arenoso
	5-10	franco-arenoso
	10-25	franco-siltoso
	25-40	franco-argiloso
	40-70	franco-siltoso

	70+	franco-arenoso
P06	0-5	franco-argilo-arenoso
	5-10	franco-argilo-arenoso
	10-25	franco-argilo-arenoso
	25-40	franco-argilo-arenoso
	40-70	franco-arenoso
	70+	franco-arenoso
P07	0-5	franco-argilo-arenoso
	5-10	franco-argilo-arenoso
	10-25	franco-arenoso
	25-40	franco-arenoso
	40-70	franco-arenoso
	70+	franco-arenoso
P08	0-5	franco-argilo-arenoso
	5-10	franco-argilo-arenoso
	10-25	franco-arenoso
	25-40	franco-arenoso
	40-70	franco-arenoso
	70+	franco-arenoso

Apêndice C. Porcentagem de LREEs e HREEs ao longo de perfis de solo do manguezal do Rio Ipojuca, Pernambuco, Brasil.

