

DETERMINAÇÃO DE COBRE (Cu) e ZINCO (Zn) NAS FOLHAS DE *Laguncularia racemosa* (L.) C. R. Geartn DO RECÔNCAVO BAIANO, BAHIA.

Eunice Alves de Barros¹(autora)
Nayra da Silva Negreiros Cardoso¹; Vanice Maria Silva Fontes¹; Wilson Nascimento de Matos¹(co-autores)
Luzimar Gonzaga Fernandez^{1,2} (orientadora)*

Resumo: O manguezal é um ecossistema rico em matéria orgânica, pouco oxigenado e sujeito a períodos de variação da maré. A poluição dos manguezais vem se agravando em virtude do crescimento demográfico e aumento da atividade industrial, trazendo como consequência a elevação dos níveis de contaminantes e resíduos tóxicos lançados. A *Laguncularia racemosa* (L.) C. R. Gaertn, pertencente à família Combretaceae, é uma espécie característica de zonas estuarinas, denominada de mangue branco, apresenta folhas com pecíolo avermelhado com duas glândulas de sal próximas à lâmina foliar, pode ser utilizada como bioindicadora de contaminação ambiental. O presente trabalho objetivou determinar os teores de Cu e Zn nas folhas de *Laguncularia racemosa* como um plano de diagnóstico e monitoramento de áreas impactadas por metais, visando à fitorremediação. As amostras de folhas foram coletadas em 9 estações localizadas na Baía de Todos os Santos – Bahia. Foram coletadas 60 folhas a partir do 3º nó e secas em estufa a 60°C, trituradas e decompostas em HNO₃, utilizando-se um termorreator. Por fim, foram quantificados os teores dos elementos por espectrometria de absorção atômica com chama. Os resultados obtidos demonstraram que as amostras das folhas de *Laguncularia racemosa* apresentam uma maior concentração do elemento zinco e menor do elemento cobre. Nesse contexto, se infere que a *Laguncularia racemosa* pode ser considerada uma espécie tolerante tanto ao cobre como ao zinco, sendo possível a utilização desta para diagnóstico ambiental e fitorremediação de ambientes contaminados por tais elementos.

PALAVRAS-CHAVE: *Laguncularia racemosa*; Metais pesados; Fitorremediação.

INTRODUÇÃO

Os manguezais são ecossistemas costeiros de regiões litorâneas tropicais e subtropicais, que ocorrem em terrenos planos, ricos em matéria orgânica, pouco oxigenado e sujeito aos períodos de oscilação das marés (BERNINI *et al.*, 2004). São sistemas funcionalmente complexos diferenciados por sua vegetação, sedimentos característicos e importância socioeconômica ambiental (COSTA, 2006). A baixa diversidade da flora se deve às condições abióticas, as quais este ecossistema está submetido, logo poucas espécies possuem adaptações estruturais e modificações fisiológicas para sobreviver nesse ambiente de solo pouco compactado e pouco oxigenado (GRUZMAN, 2004; ALVAREZ & MARIE, 2005).

Dentre as espécies de mangue, a *Laguncularia racemosa* (L.) C. R. Geartn, “Figura 1”, conhecida como mangue branco ou mangue manso, pertencente à família Combretaceae, é uma árvore de pequeno porte, alcançando no máximo 15 m de altura, possui sistema radicular pouco

*

1- Universidade Católica do Salvador - Laboratório de Estudos em Meio Ambiente – LEMA/UCSal. euniceeco@uol.com.br.

2- Universidade Federal da Bahia - Departamento de Biofunção do Instituto de Ciências da Saúde (ICS/UFBA)

profundo com pneumatóforos dispostos perpendicularmente à raiz de sustentação (FONSECA, 2004). Esta espécie produz grande quantidade de propágulos, formando verdadeiros cachos que pendem das partes terminais dos galhos, e suas folhas apresentam pecíolo avermelhado com duas glândulas de sal na parte superior, junto à lâmina foliar (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995).

Estudos relacionados à vegetação de mangue, a exemplo da *L. racemosa*, são de fundamental importância, já que este ecossistema constitui-se em um rico banco genético, para preservação e recuperação de áreas degradadas. Neste contexto, estudos básicos sobre a fitotoxicidade e a tolerância, desta espécie, aos estresses impostos pelo excesso de metais pesados, são essenciais para o entendimento e desenvolvimento de novas tecnologias para recuperação de áreas impactadas, e para a própria recuperação das áreas de mangue (SCHULER *et al.* 2000).



Figura 1 – *Laguncularia racemosa* (L) C. R Gaertn, Recôncavo Baiano, Bahia

Dentre as novas tecnologias, a fitorremediação é uma das ferramentas mais utilizadas, surgindo como uma alternativa a descontaminação de ambientes poluídos, removendo, capturando ou degradando substâncias tóxicas, retirando do ambiente um grande número de poluentes orgânicos e inorgânicos, dentre eles os metais e os elementos radioativos (PLETSCH *et al.*, 1999). Esta é uma técnica de descontaminação que utiliza as plantas para remover poluentes do ambiente ou transformá-los em formas menos perigosa para os seres vivos (SERENO, 2004).

Dois dos principais metais presentes nos efluentes industriais são o zinco (Zn) e cobre (Cu), que apesar de serem elementos essenciais para a planta (considerados micronutrientes quando requeridos em quantidades iguais ou menores que 100 mg/kg de matéria seca), quando presentes em quantidades maiores que as requeridas pela planta no ambiente, ou seja, em níveis tóxicos, podem afetar o crescimento e metabolismo normal das espécies vegetais, acarretando alterações morfológicas e até modificações fisiológicas (MARSCHNER, 1995; RAVEN *et al.*, 2001).

OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo determinar os teores dos metais cobre (Cu) e zinco (Zn) nas folhas de *Laguncularia racemosa* C. R. Geartn, como um plano de diagnóstico e monitoramento de áreas impactadas por metais, visando à fitorremediação.

METODOLOGIA

Foram selecionadas 9 estações de amostragens, sendo 8 de áreas consideradas impactadas: E2 - Coqueiro Grande (S 12°43'44"; W 38°45'14"), E3 - Caipe (S 12°43'19"; W 38°34'40"), E4 - Suape (S 12°44'02"; W 38°35'31"), E5 - Fábrica de Asfalto (S 12°43'57"; W 38°37'21"), E6 - Ilha do Pati (S 12°42'31"; W 38°37'20"), E7 - Ilha de Fontes (S 12°40'16"; W 38°39'15"), E8 - Iha de Cajaíba (S 12°40'14"; W 38°41'04") e E9 - Cabuçú (S 12°45'56"; W38°45'10") e 1 utilizada como estação referência: E1 - Jeribatuba (S 13°03'22"; W 38°47'48"). Todas localizadas na Baía de Todos os Santos - BTS, Bahia, Brasil "Figura 2", local que vem sofrendo, ao longo das últimas cinco décadas, inúmeros problemas ambientais, devido à implantação de uma série de empresas de refinamento de petróleo e incineração de resíduos industriais consideradas altamente poluidoras, o que vem gerando graves problemas ambientais devido aos constantes despejos de resíduos químicos (SANTOS *et al.*, 2003).

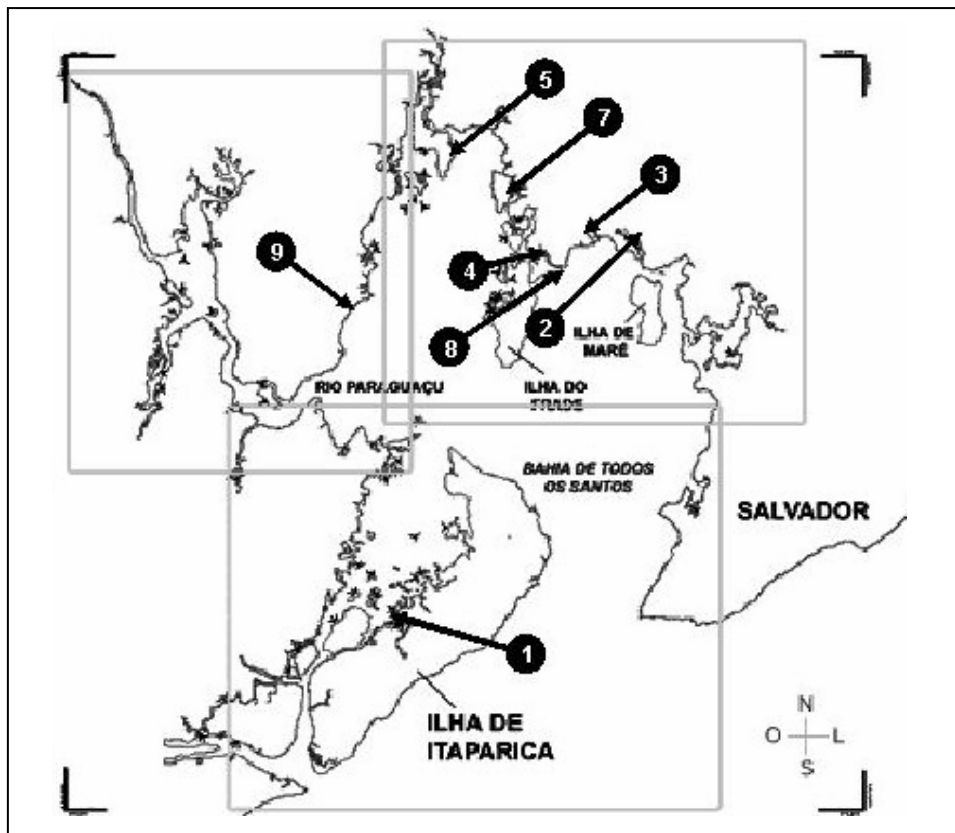


Figura 2 – Mapa da Baía de Todos os Santos, com a indicação das estações de amostragem (E1: Jeribatuba, E2: Coqueiro Grande, E3: Caipe, E4: Suape, E5: Fábrica de Asfalto, E6: Ilha do Pati, E7: Ilha de Fontes, E8: Iha de Cajaíba e E9: Cabuçú).

Em cada estação foram coletadas 60 folhas expostas ao sol e adultas a partir do 3° nó, de três espécimes de *Laguncularia racemosa*, sendo estas lavadas em água corrente e acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados e transportadas para o Laboratório de Estudos em Meio Ambiente – LEMA/UCSal.

No laboratório, todo o material coletado foi lavado com água ultrapura (Milli-Q – Milipore), sendo posteriormente selecionadas 25 folhas de cada amostra, ficando estas acondicionadas em sacos de papel Kraft, e colocadas em estufa a 60°C por um período de aproximadamente 30 dias. Após esse período, retirou-se uma folha (folha teste), para ser pesada a fim de se verificar alteração em seu peso. Este procedimento foi repetido por três dias consecutivos, visando à obtenção do peso seco constante.

Após a obtenção do peso seco, as amostras foram retiradas da estufa para serem homogeneizadas. De cada amostra, retirou-se uma folha para ser processada no liquidificador e iniciar a “limpeza a seco” da mesma, sendo logo em seguida despezada. O restante da amostra, as 24 folhas restantes, foi triturado por aproximadamente 4 minutos, para que atingisse granulometria de 80mesh.

Para a realização da digestão do material, pesou-se aproximadamente 0,200g de cada amostra, diretamente nos tubos de vidro específicos para termorreator. Em seguida, adicionou-se aos tubos 2mL de ácido nítrico a 65%, permanecendo “overnight”. Após este período, as amostras foram digeridas em aparelho de Termorreator (ESPECTROQUANT TR 420-MERK) - que funciona sob elevada temperatura - seguindo tal programação: 30 min a 80°C com a tampa sem rosquear; 10 min a 80°C sem tampa; 30 min a 80°C com tampa e 30 min a 100°C aberto. Em seguida, as amostras foram filtradas diretamente em balões de 25mL e avolumadas com água Milli-Q, sendo transferidas para frascos plásticos identificados, onde permaneceram até o momento da determinação por espectrometria de absorção atômica em chama (SpectrAA 220 FS - VARIAN) dos elementos Zn e Cu. Para validação do método de digestão, foi utilizada amostra padrão de referência (SRM 1515 - Apple Leaves), certificada para os metais analisados.

Os dados obtidos foram tratados estatisticamente através do cálculo do índice de recuperação do material de referência, o valor das concentrações dos metais, com valores máximo e mínimo, desvio-padrão e coeficiente de variação por estação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O cobre é um micronutriente essencial para as plantas, participando como componente de diversas enzimas que catalisam o fluxo de elétrons e as reações de oxidação-redução nas células. Entretanto, em altas concentrações podem proporcionar alterações drásticas nos tecidos vegetais, em nível bioquímico e fisiológico, os quais podem resultar em perdas consideráveis do potencial produtivo das plantas (SANTOS et al., 2004). Segundo Alva e colaboradores (2000), sua fitotoxicidade depende da distribuição relativa entre as formas químicas, as quais são funções das propriedades físico-químicas de cada solo, tais como pH e conteúdo de matéria orgânica.

De acordo com a WHO (1998), o cobre é um elemento mineral essencial requerido em pequenas quantidades para o crescimento normal da planta, em torno de 5 a 20 mg/kg, menos que 4 mg/kg é um percentual considerado deficiente e mais de 20 mg/kg, tóxico. Portanto, concentrações desse elemento entre 20-100 mg/Kg de matéria seca da parte aérea são consideradas tóxicas para um grande número de espécies (Kabata-Pendias e Pendias, 1985). Dependendo da espécie de planta, do órgão, do estágio de seu desenvolvimento e do suprimento de nitrogênio, essas faixas podem ser maiores.

Analisando os valores determinados para o metal Cobre (Cu), verifica-se que houve uma conformidade entre os valores encontrados nas folhas das estações de amostragens “Figura 3”, sendo as folhas coletadas na estação E9 – Cabuçu as com a menor concentração (6,08 mg/kg), e amostras da estação E3 – Caípe com a maior concentração (25,66 mg/kg). Vale ressaltar que a referida estação (E3) vem sofrendo a influência direta de minadouros de óleo bruto oriundos das tubulações existentes nessa região.

Em decorrência da variedade de condições que podem influenciar a disponibilidade deste metal, o valor de cobre encontrado não indica deficiência ou excesso desse metal na vegetação local. Logo, é possível considerar que os espécimes da estação E3 podem sofrer influência de agentes contaminantes e/ou estressores liberados no local, o que poderia estar diretamente relacionado com a alta concentração de Cu encontrada nas folhas de *Laguncularia racemosa* desta estação.

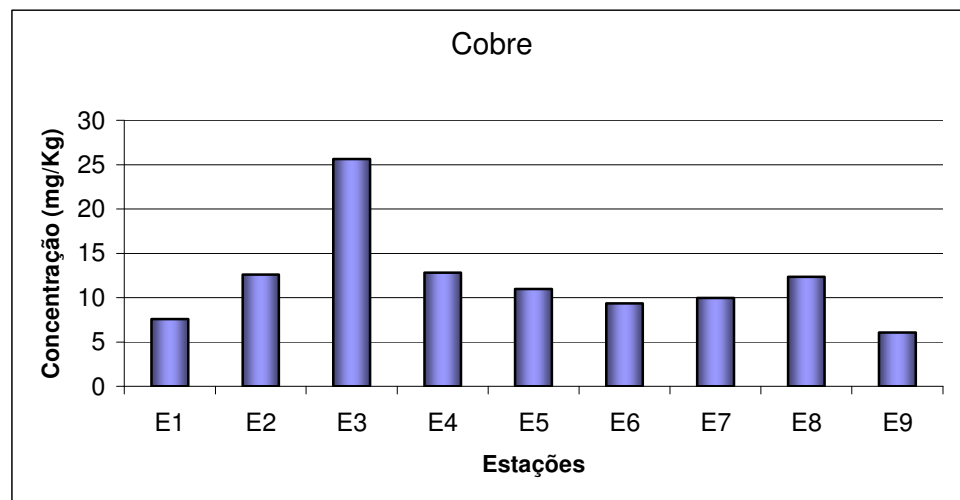


Figura 3 – Concentração de Cobre (mg/kg) em folhas de *Laguncularia racemosa* de 9 estações de amostragem (E1: Jeribatuba, E2: Coqueiro Grande, E3: Caípe, E4: Suape, E5: Fábrica de Asfalto, E6: Ilha do Pati, E7: Ilha de Fontes, E8: Iha de Cajaíba e E9: Cabuçu) da Baía de Todos os Santos, Recôncavo Baiano, 2007.

Segundo Merian (1991), o zinco (Zn) ocorre em quase todos os minerais da crosta terrestre, com uma concentração média de aproximadamente 70 mg/kg. Apesar de ser um micronutriente essencial, este elemento pode afetar o crescimento e metabolismo normal de espécies vegetais, quando presente em níveis tóxicos no ambiente (Marschner, 1995). A fitotoxicidade do Zn e a da maioria dos seus compostos são geralmente baixas, salvo algumas exceções, a toxicidade deste tem significância menor se comparada, por exemplo, à sua deficiência em plantas, animais e até no homem (SIEGERT et al., 1986, citado por MERIAN, 1991).

A concentração do zinco nas plantas é influenciada pela idade e o estado de vegetação em que a planta se encontra, usualmente este se encontra em maior quantidade nas plantas jovens. Sua concentração normal varia de 15 a 20 mg/kg (em peso seco), sua deficiência ocorre em níveis abaixo de 20 mg/kg nas folhas e os valores acima de 400 mg/kg são considerados tóxicos (MERIAN, 1991). Todavia, KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1985) consideram que a concentração de fitotoxidez deste elemento está em torno de 70-400 mg/kg.

Ao se analisar as concentrações de zinco encontradas nas folhas oriundas das nove estações de amostragem “Figura 4”, verifica-se que em nenhuma estação as amostras atingiram

valores de deficiência e de toxicidade para tal elemento, sendo a menor concentração (20,06mg/kg) encontrada em folhas de *L. racemosa* da estação E2 – Coqueiro Grande e as maiores nos espécimes das estações E7 – Ilha de Fontes (45,69 mg/kg) e E9 – Cabuçu (45,42 mg/kg).

Estudos com algumas espécies de planta demonstram que elas não são capazes de evitar completamente a absorção de metais pesados. Fazendo uma relação com absorção destacam-se três tipos de plantas: acumuladoras, em que o metal concentra-se na parte aérea; indicadoras, em que o transporte de metais para a parte aérea é regulado e a concentração interna reflete os níveis externos de contaminação; e exclusoras, em que a concentração de metais pesados na planta é mantida a níveis constantes até que a concentração crítica no solo é alcançada, ocorrendo então um aumento no transporte de metais (BAKER, 1981). Em níveis muito elevados de metais, há considerável diminuição no crescimento, evoluindo para o colapso dos processos bioquímicos e morte da planta (BARCELO; POSCHENRIEDER, 1992).

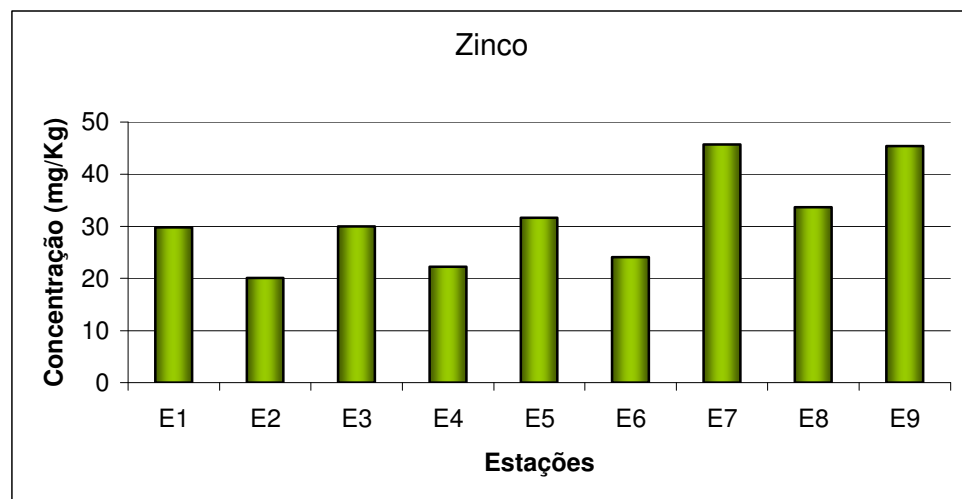


Figura 4 – Concentração de zinco (mg/kg) em folhas de *Laguncularia racemosa* de 9 estações de amostragem (E1: Jeribatuba, E2: Coqueiro Grande, E3: Caipe, E4:Suape, E5: Fábrica de Asfalto, E6: Ilha do Pati, E7: Ilha de Fontes, E8: lha de Cajaíba e E9: Cabuçu) da Baía de Todos os Santos, Recôncavo Baiano, 2007.

Verifica-se através da Figura 5 que não existe uma relação linear entre a concentração do cobre e do zinco nos espécimes das 9 estações de amostragem, porém destaca-se que para a estação E3 – Caipe, as concentrações do zinco e do cobre estão mais próximas numa relação de quase uma vez e meia, já para as folhas de *L. racemosa* da estação E9 - Cabuçu ocorre o contrário, as concentrações encontradas estão distantes uma das outras em uma relação de aproximadamente sete vezes. Verifica-se também que as concentrações de zinco sempre estão, em todas as estações, com valores bem maiores em relação ao cobre, que está sempre com valores inferiores, excetuando espécimes da estação E3.

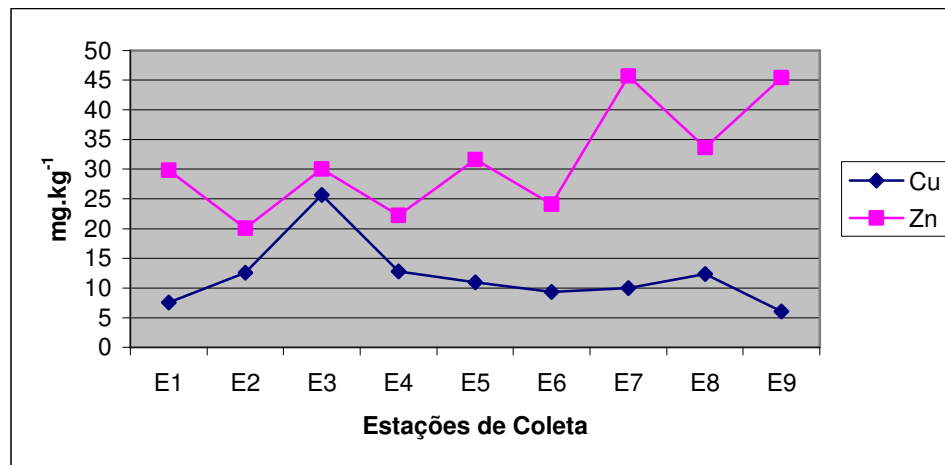


Figura 5 – Comparação entre as concentrações (mg/kg) de zinco (Zn) e cobre (Cu) em folhas de *Laguncularia racemosa* de 9 estações de amostragem (E1: Jeribatuba, E2: Coqueiro Grande, E3: Caípe, E4: Suape, E5: Fábrica de Asfalto, E6: Ilha do Pati, E7: Ilha de Fontes, E8: Iha de Cajaíba e E9: Cabuçu) da Baía de Todos os Santos, Recôncavo Baiano, 2007.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do estudo das amostras provenientes de 9 estações de amostragem da Baía de Todos os Santos, pode-se inferir que o cobre não é bioacumulado nas folhas de forma a promover toxicidade para a *L. racemosa*, sendo esta possivelmente tolerante a este metal que está disponível no ambiente por causas naturais, urbanas ou até mesmo por atividades industriais altamente estressoras.

Fazendo-se uma análise dos resultados obtidos com espécimes de *L. racemosa* de todas as estações, percebe-se que ocorre um pequeno aumento nas concentrações de cobre somente das folhas provenientes da estação E3 - Caípe, já o zinco, apesar de abundante na natureza e presente em todas as estações, parece não ter afetado a planta, podendo considerar que esta também pode ser tolerante.

Entretanto, não existem muitos estudos sobre os efeitos tóxicos isolados dos metais pesados em plantas, nem a determinação exata dos seus níveis, logo são necessários novos estudos sobre o seu metabolismo na absorção de metais para que sejam usadas como fitorremediadoras em ambientes impactados, contribuindo para melhorar a qualidade de vida das comunidades ribeirinhas e para o próprio ecossistema.

REFERÊNCIAS

ALVA, A. K.; HUANG, B.; PARAMASIVAM, S. Soil pH affects copper fractionation and phytotoxicity, **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 64, p. 955-962, 2000.

ALVAREZ, R. S., MARIE, S. **Manguezal**. (on line) Disponível em <http://www.guiaguaruja.com.br/meioambiente/manguezal.htm>. Acesso em 10 de março de 2005.

BAKER, A.J.M. Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v.3, n.1/4, p.643-654, 1981.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, Ch. Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. **Suelo y Planta**, v.2, p.345-361, 1992.

BERNINI, ELAINE; REZENDE, CARLOS. E. Estrutura da vegetação em florestas de mangue do estuário do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. *Acta Bot. Bras.* Vol.18 N. 3 São Paulo July/Sept, 2004.
Cadmium. Geneva, 1992.

COSTA, ALVES. M. R. J. Padronização de Metodologias para o uso de biomarcadores de Contaminação Ambiental em traíra (*Hoplias malabaricus*, ERYTHRINIDAE): -ALAd, metalotioneína e vitelogenina- Pag 18, Curitiba, 2006.

FONSECA, S. M.; ROCHA, M. T. O MDL e as florestas de manguezal. 2004. (on line) Disponível em:
<http://www.ead.fea.usp.br/Semead/7semead/paginas/artigos%20recebidos/Socioambiental/SA20>
O MDL e as florestas de manguezal. PDF Acesso em 24/05 as 20:47hs

GRUZMAN, E. **Manguezais: Conhecer para conservar**. (on line) Disponível em <http://www.conhecerparaconservar.org/temas/Manguezais/> Acessado em 10/10/2004

KABATA-PENDIAS, A. & H. PENDIAS. **Trace elements in soils and plants**. CRC, 1985

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2. ed. San Diego : Academic, 1995. 902 Press. Inc. Boca Raton, 1985. 315p.

MERIAN, E.; *Metals and their Compounds in the Environment*, Ed. VCH: Weinheim, 1991.

PLETSCH M, ARAUJO B.S. & CHARLWOOD B. V. **Biotech. Adv.**, 17, 1999.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia Vegetal**. Rio de Janeiro: EdGuanabara Koogan, 2001. p.699-703.

SANTOS, D. M.;;* BOSSINI, J. A. T.; PREUSSLER, K. H., VASCONSELOS, E. C.; CARVALHO-NETO, F. S.e CARVALHO-FILHO, M. A. S. Avaliação de Metais Pesados na Baía de Paranaguá, PR, Brasil, sob Influência das Atividades Antrópicas. *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, Curitiba, PR, v. 1, n. 2, p 157-160, 2003

SANTOS, H. P.; MELO, G. H. B.; LUIS, N.B.; TOMASI, R. J. Comportamento Fisiológico de Plantas de Aveia (*Avena strigosa*) em Solos com Excesso de Cobre. *Bento Comunicado Técnico*. ISSN 1516-8093. Gonçalves, RS. Junho, 2004.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezal ecossistema entre a terra e o mar**. São Paulo. *Caribbean Ecological Research*, 1995

SCHULER, CAB, VC ANDRADE & DS SANTOS. 2000.O manguezal : composição e estrutura. In: BARROS, HM ESQUINAZ-LEÇA, SJ MACEDO & T LIMA (eds). Gerenciamento participativo de estuários e manguezais. Recife

SERENO, M. L. Avaliação da tolerância de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) a metais: expressão do gene de metalotioneína. Dissertação. Universidade de São Paulo. Piracicaba. São Paulo. Agosto, 2004.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria 134 - 1998**