

Ocorrência de metais nos sedimentos marinhos da plataforma continental entre Itacaré e Olivença (BA)

Joseína Moutinho Tavares de Souza¹

Joana Fidelis da Paixão^{2*}

Sérgio Augusto de Moraes Nascimento³

Johildo Salomão Figueiredo Barbosa³

José Maria Landim Dominguez³

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA) – Salvador (BA), Brasil.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano (IF Baiano) – Catu (BA), Brasil.

³Universidade Federal da Bahia (UFBA) – Salvador (BA), Brasil.

*Autor correspondente:
joana.paixao@catu.ifbaiano.edu.br

Resumo

As concentrações de metais (Cromo – Cr, Cobre – Cu, Níquel – Ni, Chumbo – Pb, Zinco – Zn, Ferro – Fe, Manganês – Mn e Alumínio – Al), de matéria orgânica e a granulometria foram determinadas nas amostras de sedimentos superficiais coletadas em 77 estações amostrais, na plataforma continental entre Itacaré e Olivença, no litoral sul da Bahia, a fim de avaliar os seus níveis e a sua distribuição espacial. Cr, Cu, Ni, Pb e Zn apresentaram concentrações mais altas quando os teores de Fe, Mn, Al e matéria orgânica foram mais elevados nos sedimentos marinhos. Nas proximidades da foz dos Rios de Contas, Almada, Santana e Cachoeira, as concentrações metálicas apresentaram-se mais altas. As concentrações de metais-traço nos sedimentos variaram de 6,4 a 50 mg/kg para Cr; 3,3 a 27 mg/kg para Cu; 0,9 a 21 mg/kg para Ni; 2,9 a 36 mg/kg para Pb; 3,6 a 123 mg/kg para Zn; 0,009 a 0,005 mg/kg para Mn; 0,24 a 3,6 mg/kg para Fe; e 0,23 a 2,4 mg/kg para Al. A distribuição da matéria orgânica e a granulometria parecem influenciar na distribuição dos metais nos sedimentos analisados, sendo que os teores, em geral, estão dentro dos padrões normais para a região, com poucas exceções. De acordo com o Índice de Geoacumulação e com os critérios para metais em sedimentos marinhos da National Oceanographic and Atmospheric Administration, pode-se concluir que, de modo geral, os impactos dos metais estudados são baixos e que o nível de contaminação ambiental nos sedimentos não é significativo e prejudicial.

Palavras-chave: distribuição geoquímica, sedimentos marinhos, plataforma continental.

Abstract

Metals concentrations (Chromium – Cr, Copper – Cu, Nickel – Ni, Lead – Pb, Zinc – Zn, Iron – Fe, Manganese – Mn and Aluminum – Al), organic matter and grain size were determined in samples of surface sediments collected from 77 sampling stations on the continental shelf between Itacaré and Olivença (southern Bahia coast), in order to assess their levels and their spatial distribution. Cr, Cu, Ni, Pb and Zn had higher concentrations when the concentrations of Fe, Mn, Al and organic matter were higher in marine sediments. Near river mouths of Contas, Almada, Santana and Cachoeira Rivers, the metal concentrations were higher. The concentrations of trace metals in sediments ranged from 6.4 to 50 mg/kg to Cr; 3.3 to 27 mg/kg to Cu; 0.9 to 21 mg/kg to Ni; 2.9 to 36 mg/kg to Pb; 3.6 to 123 mg/kg to Zn; 0.009 to 0.005 mg/kg to Mn; 0.24 to 3.6 mg.Kg⁻¹ to Fe; and 0.23 to 2.4 mg/kg to Al.

The organic matter and particle size distribution seem to influence the distribution of metals in sediment analyzed, and the contents usually are in accordance with normal standards in the region, with few exceptions. Considering the Geoaccumulation Index and the National Oceanographic and Atmospheric Administration criteria for metals in marine sediments, it can be concluded that, in general, the impacts of studied metals are low and the level of contamination in sediment is not significant and detrimental.

Keywords: geochemical distribution, marine sediments, continental shelf.

1. INTRODUÇÃO

Metais em sedimentos marinhos e costeiros podem ter origem natural ou antropogênica. A sua distribuição e acumulação são influenciadas por fatores como textura do sedimento, composição mineralógica, erosão da litosfera, estado de oxidação, processos de adsorção e transporte, lançamento de efluentes domésticos e industriais, e a poluição difusa por defensivos agrícolas ou fertilizantes. Devido à combinação de diferentes fatores e complexos processos, as concentrações de metais nos sedimentos mudam de acordo com o espaço e o tempo (Kaushik *et al.* 2009).

Diversos estudos têm demonstrado que a investigação da distribuição de metais em sedimentos superficiais é útil para a avaliação da contaminação em ecossistemas costeiros e marinhos (Paixão *et al.* 2011, Buccolieri *et al.* 2006, Bellucci *et al.* 2002). Quando liberados no ambiente marinho, os metais podem ser removidos da coluna d'água por meio de interações com a matéria orgânica, argila, sulfetos e óxidos de ferro e manganês, e passam a ser incorporados aos sedimentos (Wang & Chen 2000). Por esse motivo, as concentrações de metais em sedimentos tendem a ser encontradas algumas ordens de grandeza mais elevadas, quando comparadas às concentrações da coluna d'água (Yang *et al.* 2009).

A região costeira sofre agressões ambientais relevantes, entre elas o uso indiscriminado de agroquímicos,

fertilizantes e corretivos agrícolas; lançamento contínuo de esgotos domésticos e de resíduos sólidos ao longo dos rios; e a inexistência de um tratamento adequado de efluentes industriais. Toda essa gama de poluentes líquidos e sólidos pode se constituir numa fonte de contaminação de metais-traço nos ecossistemas aquáticos por rios que deságuam diretamente na plataforma continental, poluindo o ambiente marinho (SEI 1999).

Este estudo visa avaliar as concentrações de metais e as suas relações com os teores de matéria orgânica presentes em frações granulométricas dos sedimentos da plataforma continental entre Itacaré e Olivença (Bahia), para elucidar se a presença de metais nesses sedimentos ainda pode ser considerada aceitável, de acordo com os valores de referência para metais em sedimentos estabelecidos pela National Oceanographic and Atmospheric Administration (NOAA) (Buchman 1999).

A área de estudo desta pesquisa situa-se na plataforma continental do estado da Bahia, entre as cidades litorâneas de Itacaré, de Ilhéus, e a localidade de Olivença (município de Ilhéus), que fazem parte da região denominada “Costa do Cacau” (Nascimento 2006). Esta região apresenta grande beleza cênica, conservando paisagens naturais pouco alteradas e variedade de ecossistemas de relevante importância ambiental (Figura 1).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os sedimentos foram coletados em 77 pontos (Figura 1) com uma draga *Van Veen*, em profundidades que variaram de 10 a 60 m. Uma subamostra que não manteve contato com as paredes da draga foi retirada e armazenada em recipiente plástico previamente descontaminado e mantida sob refrigeração até a realização das análises. O preparo das amostras e a caracterização granulométrica foram realizados nos Laboratórios do Departamento de Geoquímica e de Sedimentologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

Em laboratório, as amostras coletadas foram secas em estufa a 70°C durante 24 horas e a pulverização dos sólidos foi realizada, com auxílio do equipamento *Shatter Box*, durante 1 minuto, para a redução do tamanho das partículas. A decomposição das amostras foi obtida com 25 mL de

água régia (25 mL HNO₃/HCl 1:3) adicionada em 1 g da amostra, aquecida a 60°C em banho de areia por 2 horas. Após atingir a temperatura ambiente, as amostras foram completadas para 25 mL com água deionizada.

A determinação dos metais (Alumínio – Al, Cádmio – Cd, Cromo – Cr, Cobre – Cu, Ferro – Fe, Manganês – Mn, Níquel – Ni, Chumbo – Pb, Zinco – Zn) foi realizada com um espectrômetro de plasma Jarrel Ash, modelo ICP 61E, utilizando como padrão de referência o MESS-2 (National Research Council of Canada), com resultados satisfatórios. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Minerais e Ambientais (Lakefield Geosol Laboratórios, em Belo Horizonte, MG), com base nas técnicas da *Selected Methods of Trace Metal Analysis/Biological and Environmental Samples* (Loon 1985). O lote de sedimentos foi preparado

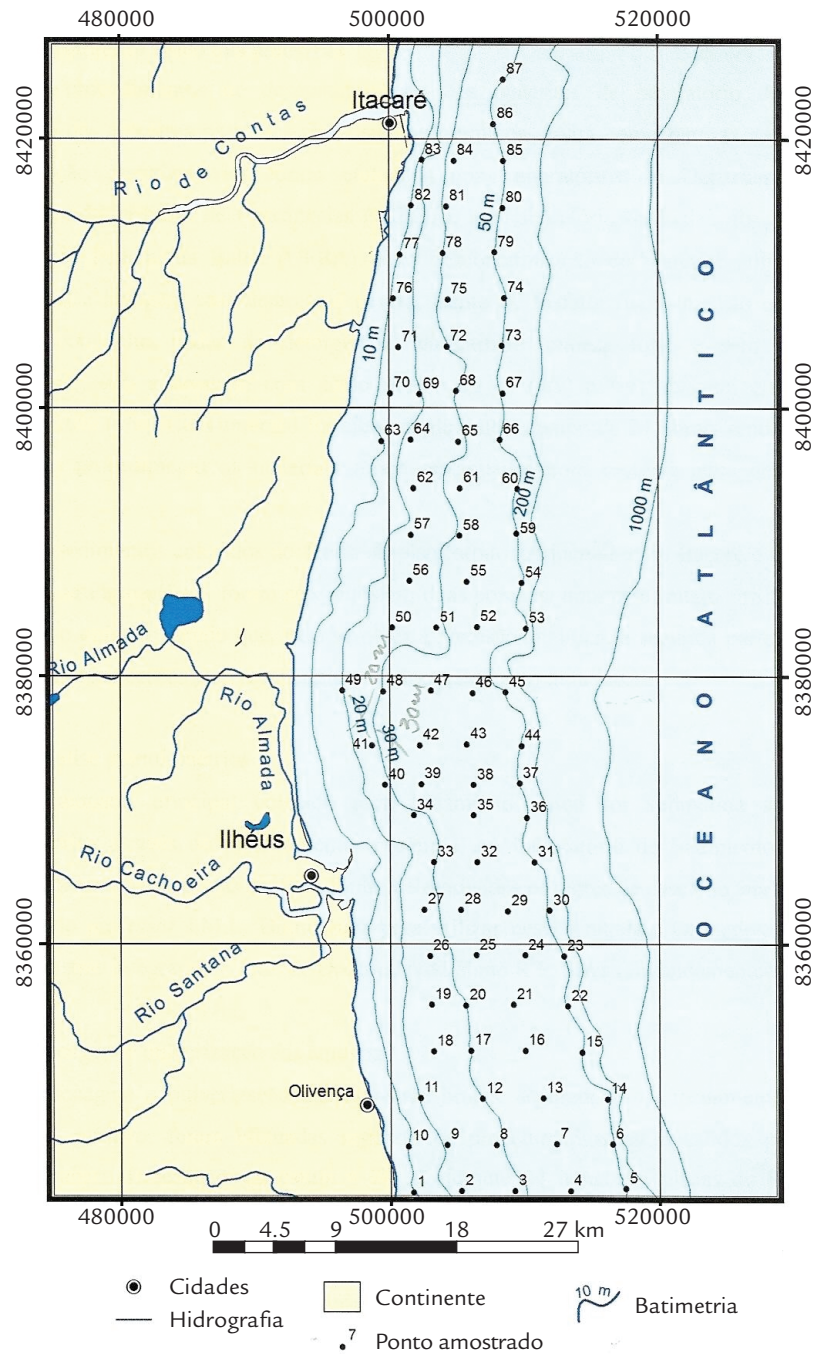


Figura 1

Estações de amostragem dos sedimentos da plataforma continental entre Itacaré e Ilhéus (Sul da Bahia, Brasil).

com duas duplicatas: uma correspondente ao material de referência e a outra ao branco contendo apenas reagentes, sem adição de sedimento.

Obteve-se a matéria orgânica em laboratório pelo método gravimétrico de calcinação, com o qual se mede a diferença de massa do sedimento seco (5 g) à temperatura ambiente, antes e depois da calcinação. A calcinação consistiu na perda de peso do sedimento, por ignição, à temperatura de 550°C, durante 6 horas (Kiehl 1979). A análise granulométrica foi realizada por meio do peneiramento, com o método de

Medida dos Momentos (Friedman 1978), para o cálculo da média da distribuição granulométrica do sedimento.

O Índice de Geoacumulação (Igeo) foi determinado como uma medida quantitativa de poluição causada por metais pesados (Moreira & Boaventura 2003). Para se calcular o Igeo foi utilizada a fórmula $Igeo = \log_2 [C_n / (1.5B_n)]^{-1}$ onde: C_n é a concentração do metal n no sedimento e B_n é o valor geoquímico (de *background*) desse metal estabelecido pelo Programa de Sedimentos Costeiros da NOAA (Buchman 1999), com base na composição média

de folhelhos. O Igeo foi adaptado seguindo a metodologia de Moreira e Boaventura (2003). B_n foi substituído pelos teores metálicos indicados “pelos valores de referência da NOAA, representados pelas siglas ERL (*Effects Range-low*), nível no qual pode começar a ser observada a toxicidade em espécies sensíveis, para o níquel, AET (*Apparent Effects Thresholds*), nível acima do qual os impactos biológicos adversos são sempre esperados, para o Mn e Fe. Para os demais elementos químicos utilizou-se o TEL (*Thresholds Effects Levels*), concentração abaixo da qual efeitos adversos são raramente esperados.

O fator 1,5 da equação é usado para compensar possíveis variações dos dados de *background*, causadas por diferenças litológicas (Moreira & Boaventura 2003). A utilização da composição média de folhelhos como referência (*background* global) permite que o grau de contaminação de áreas diferentes possa ser comparado. O Igeo apresenta 7 graus: 0 ($Igeo < 0$), 1 ($0 < Igeo \leq 1$), 2 ($1 < Igeo \leq 2$), 3 ($2 < Igeo \leq 3$), 4 ($3 < Igeo \leq 4$), 5 ($4 < Igeo \leq 5$) e 6 ($Igeo > 5$).

3. RESULTADOS

As concentrações de metais nos sedimentos são apresentadas na Tabela 1. Os elementos metálicos se encontram dispersos, sobretudo nos sedimentos lamosos da plataforma continental entre Itacaré e Olivença. Os percentuais de Cd nas amostras sedimentares estiveram abaixo do limite de detecção do equipamento ICP (0,01 mg/kg) utilizado para sua quantificação e, por isso, não foram determinados.

Pb, Cu e Ni foram os elementos que apresentaram as menores concentrações nos sedimentos estudados. Os teores de Fe e Al superaram os valores encontrados para Mn nas amostras sedimentares da plataforma continental entre Itacaré e Olivença. (Tabela 1).

As concentrações de Fe nos sedimentos marinhos variaram de 0,24 a 3,6%, e os maiores valores corresponderam às desembocaduras dos Rios de Contas, Almada e Cachoeira. Todos os valores encontrados estão abaixo dos indicados pelo limite estabelecido pela NOAA, de 22,0% (AET). Os teores de Mn variaram entre 0,009 e 0,05%, estando abaixo do limite NOAA, de 0,26% (Tabela 1). No entanto, o Zn e o Cr foram os metais que apresentaram, relativamente, as concentrações mais altas (Tabela 1).

Os percentuais das análises de metais das amostras coletadas nos pontos localizados próximos à foz do Rio de Contas (pontos 83, 84, 86 e 87) (Figura 1) apresentaram valores próximos aos limites estabelecidos pelos critérios da NOAA para os elementos Cr, Cu, Ni e Pb, e foram, em geral, mais elevados que os obtidos nas amostras coletadas nas desembocaduras dos Rios Almada, Cachoeira e Santana.

Os teores de Pb variaram de 2,9 a 36 mg/kg (Tabela 1), sendo que a maioria dos resultados (97,7%) foram inferiores a 30,2 mg/kg (TEL), o que representa concentração abaixo da qual efeitos adversos aos organismos aquáticos são raramente esperados. Três amostras localizadas nas proximidades

Realizou-se Análise dos Componentes Principais (ACP), por meio do Programa Minitab 15, para a obtenção de um pequeno número de combinações lineares, de um conjunto de variáveis originais. A ACP consistiu em uma matriz de correlação dos dados obtidos das análises químicas, e os componentes foram extraídos na ordem do mais para o menos explicativo. A matriz de correlação foi decomposta pelo método em uma soma de matrizes de nível igual a 1. Essas novas matrizes de dimensão igual a 1 foram os produtos de vetores chamados *scores* (projeções das amostras na direção da componente principal) e *loadings* (cosenos dos ângulos formados entre a componente principal e cada variável), calculados aos pares em processos iterativos. A análise pode ser descrita graficamente como a rotação de um conjunto de pontos em um espaço multidimensional. O eixo de maior variância é o Componente Principal 1 (CP1). O segundo eixo, perpendicular ao primeiro, representa a segunda linha de maior variância (CP2). Esta análise foi empregada com o intuito de reduzir a dimensionalidade dos dados e auxiliar no esclarecimento da relação entre as variáveis medidas nos sedimentos estudados.

das desembocaduras do Rio de Contas apresentaram concentrações de Pb superiores ao valor de referência TEL.

Os teores de Cu variaram de 3,3 a 27,0 mg/kg. Os valores mais altos foram encontrados nas proximidades da foz do Rio de Contas, mas estiveram dentro dos níveis TEL e ERL (Tabela 1). Quanto ao Cr, os resultados variaram de 6,4 a 50 mg/kg, destacando-se os pontos amostrais próximos do Rio de Contas, que apresentaram teores mais elevados que os demais. Ainda assim, as concentrações encontradas foram inferiores ao TEL (52,3 mg/kg).

Os teores de Ni variaram entre 0,9 a 21 mg/kg (Tabela 1). De acordo com esses resultados, 98,85% dos valores obtidos estão abaixo da concentração que pode causar toxicidade a espécies sensíveis (ERL), indicando que os teores de Ni provavelmente estão em níveis considerados naturais. Os teores de Zn variaram de 3,6 a 123 mg/kg, com as menores concentrações na região mais próxima a Ilhéus e Olivença. Os teores médios mais elevados foram encontrados próximos às desembocaduras do Rio de Contas, mas abaixo do limiar no qual efeitos adversos são raramente esperados (TEL=124 mg/kg) (Tabela 1).

Na Figura 2 são apresentados os gráficos de dispersão representativos do cruzamento das concentrações de metais (Fe, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) *versus* os teores de matéria orgânica, nas amostras dos sedimentos marinhos estudados, que demonstram a relação entre a ocorrência de metais e a matéria orgânica, sobretudo no tocante ao Al. A relação entre as concentrações de metais e os teores de matéria orgânica também é apresentada no gráfico da ACP (Figura 3).

A ACP (Figura 3) detectou padrões de correlação entre as variáveis, permitindo determinar dois gradientes com alto poder de explicação: o CP1, eixo que explica a maior parte da variabilidade das amostras (81,98% da variação dos

E	Cascalho	Areia	Argila	MO	Mn	Fe	Al	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	% m/m			%					mg/kg			
1	0,04	60,86	39,1	3,2	0,01	1,6	1,1	14	6,2	3,7	6,3	17
2	11,71	83,06	5,23	2,75	0,01	1,4	0,65	9	4,9	1,2	2,9	5,8
3	2,91	76,36	20,72	3,6	0,01	1,4	1,5	17	8,3	4,3	7,7	16
4	8,11	83,58	8,3	3,2	0,009	0,95	1,1	13	7	2,7	5,8	9,5
5	40,08	44,7	15,22	3,4	0,009	0,79	1,3	16	8,1	4,9	7,8	11
6	54,75	36,43	8,82	3,5	0,009	0,87	1,4	18	8,6	5,6	7,4	14
7	33,3	44,86	21,84	3,7	0,01	1,4	1,6	21	10	6,1	11	18
8	4,98	71,08	23,94	3,8	0,01	1,6	1,7	20	9,6	5,4	12	20
9	7,46	82,45	10,09	2,77	0,02	2	0,67	14	4,7	1,3	2,9	6,9
10	0,01	81,37	18,62	2,96	0,01	1,8	0,86	13	4,7	3,2	4,7	13
11	0,08	3,68	96,24	4,2	0,04	3,6	2,1	40	20	13	27	51
12	13,62	58,83	27,55	3,7	0,01	1,8	1,6	21	10	5,6	11	22
13	43	39,24	17,76	3,3	0,009	1,1	1,2	15	7,9	4	6,2	15
14	53,49	43,01	3,5	2,58	0,009	0,27	0,48	8,8	4,9	1,1	2,9	3,6
15	27,9	54,16	17,94	3,5	0,009	0,99	1,4	18	11	5,6	12	31
16	36,18	39,83	24	3,7	0,009	1,3	1,6	20	9,8	6,2	12	19
17	3,46	77,3	19,24	3,8	0,02	1,8	1,7	21	11	6,2	12	27
18	0,46	45,94	53,6	4,2	0,03	2,9	2,1	33	16	11	24	36
19	0,7	59,11	40,19	4,2	0,02	2,5	2,1	29	21	10	23	45
20	2,04	52,47	45,49	3,7	0,02	2	1,6	24	11	6,8	15	25
21	75,05	19,44	5,51	2,89	0,009	0,62	0,79	12	6,7	3,1	3,6	9,6
22	58,18	32,02	9,79	2,93	0,009	0,53	0,83	6,9	7,5	2,2	3,4	17
24	34	45,3	20,7	3,7	0,009	1,3	1,6	21	10	6,2	12	20
25	13,54	68,81	17,65	3,8	0,02	2	1,7	26	12	7,4	14	26
26	12,09	69,29	18,62	4,1	0,02	2,3	2	27	13	8,7	17	31
27	19,44	61,67	18,89	4,2	0,02	2,7	2,1	32	16	10	24	37
28	5,53	53,37	41,1	4	0,02	2,1	1,9	26	13	8,3	15	30
29	62,6	31,08	6,32	2,33	0,009	0,24	0,23	7,2	5	0,9	2,9	4,6
31	33,15	62,06	4,79	2,91	0,009	0,52	0,81	9	6,6	2,6	3,1	8,8
32	8,38	62,04	29,58	3,8	0,01	1,8	1,7	23	12	6,9	14	24
33	27,73	48,3	23,98	3,9	0,02	2,2	1,8	26	13	7,7	15	28
34	2,55	61,68	35,78	4,1	0,02	2,5	2	29	14	8,7	22	32
35	17,24	51,73	31,04	4,4	0,03	3,5	2,3	41	19	13	28	47
36	22,59	42,73	34,68	3,7	0,009	1,2	1,6	19	12	6,8	11	32
38	21	54,33	24,67	3,9	0,01	1,7	1,8	24	12	7,7	15	23
39	9,66	58,97	31,37	3,8	0,02	2,2	1,7	26	12	7,9	17	29
40	0,05	1,69	98,26	4,2	0,05	3,5	2,1	38	19	12	27	46
41	0	1,5	98,5	4,2	0,04	3,3	2,1	38	19	12	24	50
42	0,02	1,04	98,94	3,7	0,01	1,6	1,6	21	12	6	12	24
44	54	34,21	11,79	3,08	0,009	0,76	0,98	15	8,3	4,7	4,5	14
45	4,4	72,32	23,27	3,5	0,009	1,3	1,4	18	9,4	5	11	17
46	0,04	11,67	88,3	4,1	0,02	2,6	2	33	27	12	27	82
47	0	0,95	99,05	4,2	0,03	3,3	2,3	42	19	14	27	123
48	0,01	0,54	99,44	3,6	0,02	2	1,5	20	9,7	6,2	9,9	27
49	0,16	10,49	89,35	3,6	0,02	2	1,5	20	9,8	6,8	12	28
50	8,17	5,31	86,53	4,1	0,03	3,5	2,2	43	20	14	27	49
52	37,05	50,94	12,01	3,8	0,02	1,7	1,7	23	12	7,9	13	25
55	32,87	52,19	14,94	3,8	0,01	1,7	1,7	22	12	7,1	14	26
56	43,18	45,32	11,49	4	0,02	2,1	1,9	32	16	12	25	39
57	53,69	36,2	10,11	3,4	0,01	1,1	1,3	13	8,6	3,7	10	13
58	30,66	57,12	12,22	3,5	0,02	1,4	1,4	20	11	6,9	14	24
60	18,8	77,25	3,95	3,06	0,009	0,6	0,96	18	7,3	8,3	5,8	17
61	7,14	74,21	18,65	3,7	0,01	1,6	1,6	24	12	7,5	17	24
62	42,66	54,8	2,54	2,9	0,02	1,1	0,8	8,6	7,2	2,2	4,3	8,4

Tabela 1

Resultado das análises de metais, matéria orgânica e granulometria das amostras de sedimento marinho coletadas na plataforma continental, entre Itacaré e Olivença (BA).

E	Cascalho	Areia	Argila	MO	Mn	Fe	Al	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	% m/m				%				mg/kg			
64	39,42	56,08	4,5	2,67	0,02	1,1	0,57	8,1	6,2	1,5	3	62
65	6,68	78,26	15,06	3,7	0,01	1,6	1,6	24	12	7,9	17	25
66	9,34	66,39	24,27	3,5	0,01	1,3	1,4	20	11	6,6	14	21
67	6,95	70,33	22,71	3,6	0,01	1,4	1,5	21	11	6,6	13	20
68	6,99	58,76	34,25	3,7	0,02	1,9	1,6	25	13	8,2	16	27
69	27,24	65,25	7,51	3,8	0,03	2,2	1,7	31	14	11	17	38
70	85,71	13,16	1,13	2,54	0,02	0,68	0,44	6,4	5,5	1,3	4,2	5,7
71	49,09	50,23	0,68	2,49	0,02	0,7	0,39	7,5	5,4	1,7	2,9	3,8
72	4,86	76	19,13	3,7	0,02	1,8	1,6	26	14	10	18	96
73	18,79	59,59	21,62	3,6	0,01	1,4	1,5	21	12	7,2	14	42
74	16,51	59,48	24,01	3,7	0,01	1,4	1,6	22	12	8,7	16	60
75	1,73	56,52	41,76	3,9	0,02	2,1	1,8	31	14	10	21	37
76	49,54	50,45	0,01	2,35	0,009	0,36	0,25	6,6	3,3	1,4	2,9	22
77	1,18	28,53	70,29	3,1	0,02	1,4	1	16	7,1	5,2	7,5	19
78	0,85	25,54	73,61	4	0,03	2,4	1,9	36	16	13	25	42
79	4,36	67,6	28,05	3,6	0,01	1,6	1,5	24	12	8	16	28
80	5,39	41,84	52,76	3,8	0,02	1,8	1,7	29	13	10	21	31
81	0,03	3,95	96,02	3,6	0,02	1,7	1,5	22	10	7,7	13	29
82	0,68	15,61	83,7	3,5	0,01	1,2	1,4	20	11	7	14	20
83	0,11	52,91	46,99	3,9	0,05	2,9	2,4	50	21	19	36	54
84	0,14	2,91	96,95	3,9	0,03	2,6	2,4	44	19	18	33	50
85	6,98	50,23	42,79	3,8	0,02	1,8	1,7	27	13	9,8	17	30
86	0,07	10,92	89,01	3,9	0,03	2,5	2	40	19	16	27	47
87	0,01	1,15	98,83	3,9	0,02	2,7	2,2	49	24	21	31	59
Máx	85,71	83,58	99,44	4,4	0,05	3,6	2,4	50	27	21	36	123
Mín	0	0,54	0,01	2,33	0,009	0,24	0,23	6,4	3,3	0,9	2,9	3,6
AET					0,26	22						
TEL								52,3	18,7		30,2	124
ERL								81	34	20,9	46,7	150
PEL								160,4	108,2	42,8	112,2	271
ERM										51,6		

E: estações de amostragem; MO: matéria orgânica; Mn: Manganês; Fe: Ferro; Al: Alumínio; Cr: Cromo; Cu: Cobre; Ni: Níquel; Pb: Chumbo; Zn: Zinco; Máx: máximo; Mín: mínimo; AET: *Apparent Effects Thresholds*; TEL: *Thresholds Effects Levels*; ERL: *Effects Range-low*; PEL: *Predicted Effects Level*; ERM: *Effects Range Median*.

Tabela 1
Continuação

dados); e o CP2, eixo que explica a maior parte da variância residual (13,26% da variação). A parcela de variação dos dois primeiros eixos foi de 95,24%.

No CP1, as amostras de sedimento coletadas nas estações amostrais representadas pelos pontos posicionados à direita do gráfico apresentaram concentrações mais elevadas de metais (Mn, Ni, Zn, Pb, Cu, Cr, Fe e Al), de argila e matéria orgânica, enquanto nas amostras dos pontos à esquerda do gráfico predominam os sedimentos de granulometria mais grossa (areia e cascalho) (Figura 3).

Na Figura 3, a direção e a proximidade dos vetores correspondentes aos metais indicam que as concentrações desses elementos aumentam em conjunto nas amostras de sedimento, estando forte e positivamente correlacionados entre si, no CP1. Areia e cascalho, por sua vez, estão positivamente correlacionados entre si e inversamente correlacionados ao

grupo de variáveis posicionadas no lado oposto do gráfico (metais, matéria orgânica e argila). A distribuição dispersa dos pontos representa a ocorrência de sedimentos dominados pela fração argila no lado direito do gráfico, e de areia e cascalho, no lado esquerdo (Figura 3).

Em relação ao CP2 (gradiente de cima para baixo), os vetores que representam a fração areia, matéria orgânica e alguns metais, posicionados na porção inferior do gráfico, apresentam correlação positiva entre si, embora mais fraca. As variáveis posicionadas na porção superior também apresentam correlação positiva entre si, e negativa em relação às variáveis da parte inferior. A proximidade dos vetores indica que a correlação entre alguns metais e a argila é forte, enquanto a distância destes com o cascalho aponta para uma fraca correlação desses parâmetros (Figura 3).

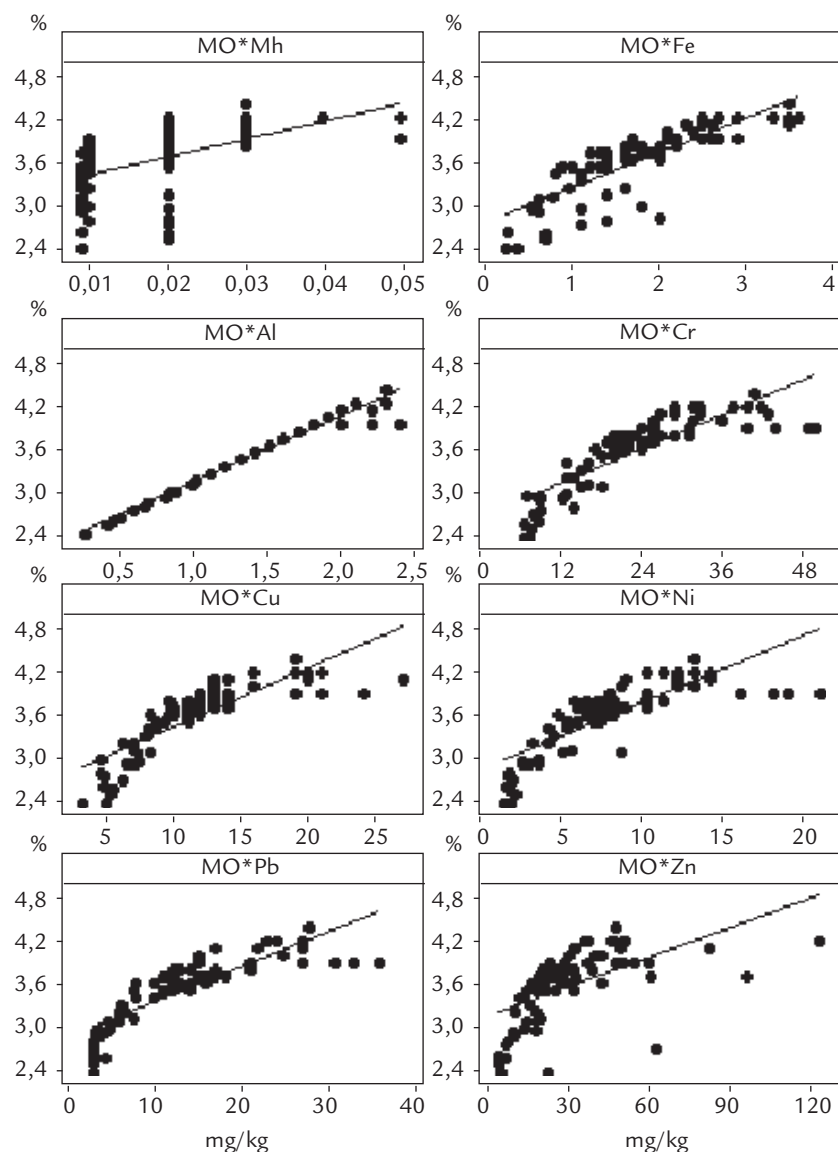


Figura 2

Gráficos de dispersão representativos da relação entre as concentrações de metais (Manganês, Ferro, Alumínio, Cromo, Cobre, Níquel, Chumbo, Zinco) e os teores de matéria orgânica. No eixo x é apresentada a escala dos metais (mg/kg) e no y, da matéria orgânica (%). Os pontos no gráfico representam as estações amostrais.

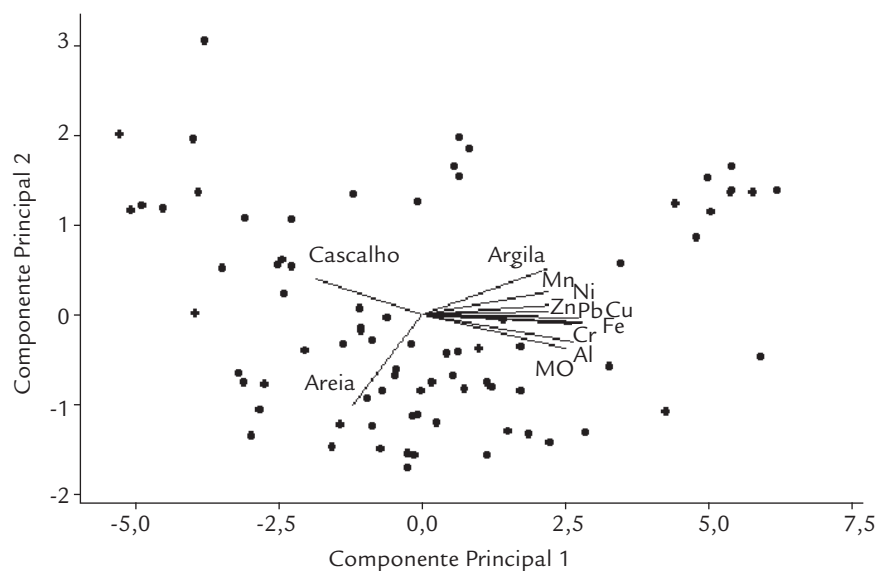
MO: matéria orgânica, Mn: Manganês, Fe: Ferro, Al: Alumínio, Cr: Cromo, Cu: Cobre, Ni: Níquel, Pb: Chumbo, Zn: Zinco

4. DISCUSSÃO

Em relação às concentrações de Pb, Cu e Ni, é possível que estivessem presentes em baixas concentrações nos sedimentos investigados ou que os íons de metais estivessem ligados a óxidos amorfos de Fe e/ou Mn e/ou às partículas reativas de carbono orgânico, o que ocorre com frequência nos sedimentos que apresentam condição oxidante (Di Toro *et al.* 1990, Lamberson *et al.* 1992, Allen 1993).

Considerando que Al, Fe e Mn são elementos capazes de adsorver outros metais, sendo abundantes nos oceanos e nos solos latossolos (Badarudeen *et al.* 1996, Gomes 1996, Guerra 2005, Fadigas 2002); esses metais, sobretudo o Fe, podem formar complexos, a exemplo de óxidos, ocasionando baixa mobilidade e biodisponibilidade (Araújo 1998). A retenção de metais em hidróxidos

de Fe, Al e Mn, presentes nos solos da parte continental, contígua à área estudada, pode ter ocorrido, o que explicaria a baixa concentração de elementos como Cr, Cu, Pb, Ni e Zn nos sedimentos marinhos. Assim, as baixas concentrações de Pb, Cu e Ni possivelmente estão relacionadas à retenção destes metais: pela complexação aos compostos de Fe, Al e Mn dos solos das bacias do Rio de Contas e Bacia do Leste e do próprio manguezal; pelas substâncias orgânicas do manguezal da foz do Rio Almada; e pela sua adsorção à planta Agupapé. Entretanto, não é possível determinar o motivo pelo qual as concentrações desses metais foram relativamente mais baixas, uma vez que análises importantes, a exemplo de carbono (C) e enxofre (S), não foram realizadas.



Mn: Manganês, Ni: Níquel, Zn: Zinco, Pb: Chumbo, Cu: Cobre, Fe: Ferro, Cr: Cromo, Al: Alumínio, MO: matéria orgânica. As linhas representam a direção para a qual apontam os diferentes parâmetros.

Figura 3

Resultado da Análise dos Componentes Principais realizada a partir das concentrações de metais (Manganês, Níquel, Zinco, Chumbo, Cobre, Cromo, Ferro, Alumínio), teores de matéria orgânica e frações granulométricas.

As elevadas concentrações de Fe e Al podem ser justificadas pelo fato de o Fe e o Al serem metais abundantes nos solos da zona de alimentação, inclusive estando presentes em grande quantidade nos solos Podzólicos e Latossolos da parte continental contígua à área da pesquisa. O Al também é um componente essencial na estrutura cristalina dos feldspatos e das argilas, sendo muito comum nessa região.

Considerando que a região litorânea da área de estudo é formada por rochas sedimentares Mesozoicas das Bacias de Camamu e Almada e por sedimentos Cenozoicos (Tavares 2008), as concentrações relativamente elevadas de Zn e Cr podem ter ocorrido em função desses metais estarem presentes em maior proporção nas rochas sedimentares da região. De acordo com Thornthorn (1983), em rochas sedimentares são encontrados valores médios de Zn e Cr de 90 e 120 mg/kg, respectivamente. O Zn forma hidróxidos com a água em pH elevado, apresentando tendência de alcançar a água do mar na forma solúvel. Contudo, no meio marinho (pH=8) a sua precipitação é favorecida, o que pode contribuir para o enriquecimento do sedimento marinho da plataforma continental por este metal. Zn e Cr também estão presentes em corretivos agrícolas e em efluentes de indústrias localizadas próximas à área da pesquisa, sendo o enriquecimento favorecido pelo fato dos sedimentos da plataforma continental serem preponderantemente lamosos (Tavares 2008).

As concentrações de Cr, Cu, Ni e Pb nos sedimentos da foz do Rio de Contas (pontos 83, 84, 86 e 87) são compatíveis com o fato dos sedimentos da foz do Rio de Contas terem apresentado teores mais elevados da fração argila em comparação com os sedimentos da foz dos Rios Almada, Cachoeira e Santana (Figura 1, Tabela 1). Por outro lado, os percentuais de matéria orgânica da foz dos Rios Almada, Santana e Cachoeira foram mais elevados que na desembocadura do Rio de Contas (Tabela 1).

No que tange aos teores de Pb encontrados nas amostras de sedimentos da foz do Rio de Contas, é importante ressaltar que na foz desse rio foram encontrados os mais elevados teores de argila dentre os sedimentos investigados, e que outros metais, tais como Cr, Al e Ni, também apresentaram concentrações mais elevadas nessas localidades. As possíveis causas dessas concentrações mais elevadas de Pb nas estações 83, 84 e 85 (Figura 1) podem estar relacionadas à descarga de efluentes industriais no rio em desacordo com padrões nacionais, ao saneamento urbano deficitário e ao uso indiscriminado de agroquímicos.

Os teores de Cu, Cr, Ni e Zn encontrados nos sedimentos da plataforma continental entre Itacaré e Ilhéus estão de acordo com os estudos comprobatórios de que processos sedimentares ocorrendo na interface continente-mar têm demonstrado que parte do material particulado dos rios acumula-se fora da sua desembocadura, em unidades sedimentológicas próximas da costa, conhecidas como prodeltas (Roussiez *et al.* 2011).

O maior aporte de matéria orgânica para a plataforma, na região adjacente à foz do Rio Almada, deve estar relacionado à presença do manguezal na desembocadura desse rio. Os sedimentos de manguezais são ricos em matéria orgânica e em compostos de Fe e Mn e tendem a complexar e a coprecipitar metais. Na desembocadura do Rio de Contas não ocorre este fenômeno devido à área de manguezal ter sido praticamente aterrada nesta região (Bahia 1993). O lançamento de esgotos sem tratamento no Rio Almada e a ocorrência da planta Aguapé ou Baronesa (*Eichornia crassipes*) também podem ter relação com os resultados de matéria orgânica (André & Delabie 2000, SEI 1999).

Os resultados sugerem que a distribuição das partículas por tamanho é um dos mais poderosos fatores que afetam a aptidão do sedimento de capturar metais por absorção e

adsorção, e que os teores dos metais adsorvidos aumentam com a redução do tamanho da partícula. Os resultados do Igeo utilizado para a classificação ambiental dos sedimentos

5. CONCLUSÕES

Esta pesquisa permitiu determinar os níveis de metais-traço (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn e Al) nos sedimentos superficiais da plataforma continental entre Itacaré, Ilhéus e Olivença, no litoral sul baiano. Nas proximidades das desembocaduras dos Rios de Contas, Almada, Santana e Cachoeira, as concentrações de metais foram mais altas que em outras regiões da área de estudo. As concentrações de metais, a granulometria e os teores de matéria orgânica dos sedimentos estudados permitiram a divisão de grupos representativos de dois setores: a foz do Rio de Contas (setor norte) e as desembocaduras dos Rios Almada, Santana e Cachoeira (setor sul). Os teores de metais-traço e de argila nos sedimentos da foz do Rio de Contas foram relativamente mais elevados, enquanto as concentrações de matéria orgânica na foz dos Rios Almada, Cachoeira e Santana foram mais elevadas que na desembocadura do Rio de Contas. Este resultado pode ser explicado pelo aporte desse material para a plataforma a partir do manguezal da foz do Rio Almada, pelos esgotos urbanos, além da presença da planta Agupapé (*Eichornia crassipes*) ao longo do rio.

O cruzamento dos dados de metais e matéria orgânica, bem como a ACP apontam para relação entre a ocorrência

foram inferiores a 0, indicando que as amostras se encontram na classe 0 e que os sedimentos podem ser considerados isentos de contaminação por metais.

de metais e matéria orgânica. A ACP apresentou também associação entre metais e a fração mais fina dos sedimentos (argila). Em comparação aos valores NOAA, os resultados indicam que as concentrações de metais nos sedimentos de ambos os setores estão próximas dos níveis naturais, de maneira que os sedimentos podem ser considerados não contaminados ou com baixo nível de contaminação, o que foi confirmado pelos baixos índices de geoacumulação. Isso significa que os níveis de metais encontrados não foram significativos e não implicam em prejuízos à fauna e à flora marinha, apesar de alguns pontos amostrados terem apresentados valores anômalos para a região.

Devido às concentrações de alguns metais terem sido encontradas próximas ao limite, com potencial para causar efeitos biológicos, esses elementos devem ser investigados futuramente, de preferência em consórcio com análises que possam auxiliar no esclarecimento dos seus valores, como é o caso de carbono orgânico e sulfetos, entre outros. O monitoramento periódico dessa região subsidiará o estabelecimento de práticas de manejo para atividades que venham a ser desenvolvidas na plataforma continental em questão, a exemplo de operações portuárias.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Curso de Pós-Graduação em Geologia da UFBA e, especialmente, à equipe do Laboratório de Estudos Costeiros, da mesma instituição, por ter cedido

as amostras da plataforma marinha entre Itacaré e Olivença. Agradecem ainda à Companhia Baiana de Pesquisa Mineral pelo suporte financeiro para a realização das análises químicas.

7. REFERÊNCIAS

- Allen H.E., Fu G., Deng B. 1993. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13:612-626.
- André P.S., Delabie, J.H.C. 2000. Degradação da Mata Atlântica na Região Cacaueira da Bahia: um problema histórico. In: Congresso Nacional do Meio Ambiente na Bahia, 2, Salvador, *Anais*, p. 289-291.
- Araújo W.S. 1998. Relação entre adsorção entre os atributos físicos e químicos das principais classes de solo do Brasil. Dissertação de Mestrado, Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 95 p.
- Badarudeen A., Damodarank T., Padmai A.L. 1996. Texture and geochemistry of the sediments of a tropical mangrove ecosystem, Southwest Coast of Índia. *Environmental Geology*, 27:164-169.
- Bahia. Secretaria de Recursos Hídricos Saneamento e Habilitação. Superintendência de Recursos Hídricos-SRH. 1993. Plano Diretor de Recursos Hídricos. Bacias da Região do Rio de Contas: documento síntese, Salvador: Geohidro engenharia, 155 p.
- Bellucci L.G., Frignani M., Paolucci D., Ravanelli M. 2002. Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area. *The Science of the Total Environment*, 295:35-49.

- Buccolieri A., Buccolieri G., Cardellicchio N., Dell'Atti A., Di Leo A., Maci A. 2006. Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Chemistry*, **99**:227-235.
- Buchman M.F. 1999. NOAA screening quick reference tables, NOAA Hazmat Report 99-1. Coastal Protection and Restoration Division, Seattle.
- Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J. 1990. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **9**:1487-1502.
- Fadigas F.S. 2002. Estimativa das concentrações naturais (pseudo-total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas da estatística multivariada. Tese de Doutorado, Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 104 p.
- Friedman G.M. 1978. *Principles of Sedimentology*. John Wiley, New York, 792 p.
- Gomes P.C. 1996. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em latossolos vermelho amarelo. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, 178 p.
- Guerra A.T. 2005. *Novo dicionário geológico – Geomorfológico*. 4. ed. Bertrand Brasil, Rio de Janeiro, 648 p.
- Kaushik A., Kansal A., Santosh M., Kumari S., Kaushik C.P. 2009. Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: assessment by metal enrichment factor of the sediments. *Journal of Hazardous Materials*, **164**:265-270.
- Kiehl E.T. 1979. *Manual de edafologia: relações solo-planta*. Agronômica Ceres, São Paulo, 264 p.
- Lamberson J.O., Dewitt T.H., Swartz R.C. 1992. Assessment of sediment toxicity to marine benthos. In: G.A. Burton Jr (ed.) *Sediment Toxicity Assessment*. Lewis Publishers, Chelsea, p. 183-211.
- Loon J.C.V. 1985. Selected methods of trace metal analysis/biological and environmental samples. John Wiley & Sons, New York, 480 p.
- Moreira R.C.A., Boaventura G.R. 2003. Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do Lago Paranoá – DF. *Química Nova*, **26**:812.
- Nascimento L. 2006. Caracterização geoambiental da linha de costa da Costa do Cacau – Litoral Sul da Bahia. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 121 p.
- Paixão J.F., Oliveira O.M.C., Dominguez J.M.L., Almeida E.S., Carvalho G.C., Magalhães W.F. 2011. Integrated assessment of mangrove sediments in the Camamu Bay (Bahia, Brazil). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **74**:403-415.
- Roussiez V., Ludwig W., Radakovitch O., Probst J., Mônaco A., Charrière B., Buscail R. 2011. Fate of metals in coastal sediments of a Mediterranean flood-dominated system: an approach based on total and labile fractions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **92**:486-495.
- SEI. Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia. 1999. Diagnóstico ambiental: litoral sul da Bahia. SEI, Salvador, 120 p.
- Tavares J.M. 2008. Metais nos sedimentos superficiais da plataforma continental entre Itacaré e Olivença, Sul da Bahia, Brasil. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 106 p.
- Thornton I. 1983. Geochemistry applied to agriculture. Applied Environmental Geochemistry. Academic, London, p. 232-266.
- Wang F.Y., Chen J.S. 2000. Relation of sediment characteristics to trace metal concentrations: a statistical study. *Water Research*, **34**:694-698.
- Yang Z.F., Wang Y., Shen Z.Y., Niu J.F., Tang Z.W. 2009. Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream, tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China. *Journal of Hazardous Materials*, **166**:1186-1194.