

AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DA CONCENTRAÇÃO DE Fe, Cr, Pb, Zn, Cu E Mn NO SEDIMENTO ESTUARINO DO RIO JACUIPE, BAHIA

Marcio de Jesus SILVA ¹
Paula Gimenez BEZERRA ²
Karina Santos GARCIA ³

¹ Químico, Mestrando do Programa de Pós-Graduação Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO, Universidade Federal da Bahia – UFBA. E-mail: msilva.quimica@gmail.com

² Química, MSc. Geoquímica do Petróleo e Ambiental, Doutoranda em Geologia, UFBA. E-mail: pagimbezerra@gmail.com

³ Dr^a Geoquímica. Coordenadora dos laboratórios do Núcleo de Estudos Ambientais – NEA, Instituto de Geociências – IGEO/UFBA. E-mail: garciaks4@yahoo.com.br

RESUMO. Este trabalho teve o objetivo de avaliar as concentrações de Fe, Cr, Pb, Zn, Cu e Mn no sedimento estuarino do rio Jacuípe, Bahia. Região receptora de fontes potencialmente poluidoras, oriundas de um dos maiores complexos industriais do Brasil, que durante alguns anos lançou seus resíduos nas águas do rio. Para uma avaliação do sedimento foram escolhidos cinco pontos de amostragem, obtendo-se testemunhos de 40 cm de comprimento, fatiados na ordem de 0-10, 10-20, 20-35 cm. Além da quantificação dos metais foram feitas análises de nitrogênio total e carbono orgânico, ao qual demonstrou uma variação nos pontos com aumento da profundidade, já o nitrogênio não apresentou uma variação significativa. Para os metais observou-se uma variação de seus teores ao longo do tempo de deposição, em especial para o ponto P3. Sendo assim, faz-se necessário um estudo mais detalhado do comportamento dos metais em frações mais profundas.

Palavras chave: Rio Jacuípe, Metais, Sedimento estuarino, Manguezal

ABSTRACT. *Geochemical evaluation of the concentration of Fe, Cr, Pb, Zn, Cu and Mn in estuarine sediments of Jacuípe river, Bahia State.* This study aimed to assess the concentrations of Fe, Cr, Pb, Zn, Cu and Mn in estuarine sediment of the river Jacuípe, Bahia. Receiving region potentially polluting sources, coming from one of the largest industrial complexes in Brazil for some years launched their waste in the river. For an evaluation of sediment were chosen five sampling points, obtaining testimony from 40 cm long, sliced on the order of 00-10, 10-20, 20-35 cm. Besides the quantification of metals were analyzed in total nitrogen and organic carbon, which showed a variation in points with increasing depth, since the nitrogen did not show a significant variation. For metals there was a variation of their levels over time of deposition, especially for the point P3. Thus, it is necessary a more detailed study of the behavior of metals in deeper fractions.

Keywords: Jacuípe river, Metals, Sediment estuarine, Mangrove

INTRODUÇÃO

O estuário é um sistema dinâmico, sujeito a freqüentes transformações devido às mudanças climáticas globais ou por ações humanas que contribuem significativamente com o aumento da carga de sedimentos e conseqüentes alterações quantitativas e qualitativas de seus compostos físicos e químicos (GARCIA et al., 2007). Desse modo, este ambiente torna-se vulnerável a constantes degradações que disponibilizam, ao ambiente, espécies químicas oriundas de fontes naturais ou antrópicas. Grande parte destas espécies estão dissolvidas na água e/ou agregada ao substrato, constituindo desse modo uma fonte de poluição secundária.

Nas zonas estuarinas, os sedimentos são meios mais propícios para concentração de metais pesados, atuando como reservatórios ou

fontes dependendo dos agentes físicos, químicos e biológicos dos meios em que se encontram. De modo geral, os sedimentos são sólidos suspensos ou depósitos que atuam como principal componente de uma matriz e têm alta capacidade de reter espécies químicas, sejam elas orgânicas ou inorgânicas (PEREIRA et al., 2007). Ressalta-se que o sedimento pode ser fonte de substâncias químicas e/ou íons metálicos para o ambiente, tornando-se então componente chave para o estudo da integridade da região.

O manguezal, peculiar de zona estuarina, é um ecossistema costeiro de transição entre os ambientes terrestres e marinhos, característico de regiões tropicais e subtropicais com temperaturas médias acima de 20°C; devido à decomposição da matéria orgânica e à saturação com água salina, esses sedimentos são pouco arejados e ricos em ácido sulfídrico, matéria orgânica e sais

(SCHAEFFER-NOVELLI, 1995). Os manguezais desempenham importante papel como exportador de matéria orgânica para os estuários, contribuindo para a produtividade primária na zona costeira. Por essa razão, constituem-se em ecossistemas complexos dos mais férteis e diversificados do planeta. Segundo Lacerda (1998), o manguezal apresenta grandes possibilidades de retenção de metais, principalmente porque os complexos organo-metálicos ali formados são mais estáveis sob as condições caracteristicamente redutoras do manguezal.

Nas últimas décadas os manguezais têm sofrido constante degradação ambiental proveniente de ocupações desordenadas, de atividades industriais e portuárias.

O presente trabalho refere-se ao estuário do rio Jacuípe. A região está sob influência do desenvolvimento de um pólo industrial Petroquímico que durante alguns anos lançou seus resíduos nas águas do referido rio. Tendo em vista as condições ambientais dos manguezais diante das atividades sofridas atualmente, este trabalho tem por objetivo fazer uma avaliação na atual qualidade do sedimento de manguezal do distrito de Barra de Jacuípe, município de Camaçari-Bahia.

A área de estudo

A área de estudo situa-se no estuário do rio Jacuípe que ocupa cerca de 5,5 Km², localizado nas proximidades do distrito de Barra do Jacuípe, ao norte de Salvador. O rio Jacuípe nasce no município de Conceição do Jacuípe e atravessa os municípios de Amélia Rodrigues, Terra Nova, São Sebastião do Passé, Mata de São João e Camaçari, desaguando no Oceano Atlântico. Os principais afluentes deste rio são os rios Capivara pequeno e Capivara grande, com descarga direta na zona estuarina (QUEIROZ, 1989).

O estuário do rio Jacuípe é uma região receptora de fontes potencialmente poluidoras, pois nele se encontra um dos maiores complexos industriais do Brasil, o Complexo Petroquímico de Camaçari; além disso, tem havido um considerável aumento populacional impulsionado pelo desenvolvimento do turismo, com a criação de vários núcleos residenciais, hotéis, bares e restaurantes. Desse modo, se faz necessário um monitoramento da área na medida em que o rio Jacuípe é utilizado para diversas necessidades das populações das diversas localidades que atravessa (QUEIROZ, 1989).

METODOLOGIA

Para atingir o objetivo do trabalho foram escolhidos cinco pontos de amostragem ao longo do Rio Jacuípe, obtendo-se testemunhos de 40 cm de comprimento de profundidade, fatiados na

ordem de 0-10, 10-20, 20-35 cm. As amostras de sedimento foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas sob temperatura de aproximadamente 4°C, minimizando a oxidação. Os pontos de amostragem deste trabalho estão localizados sob a ponte do Rio Jacuípe (P1), próximo ao condomínio Maria Mangaba (P2, P3 e P4) e próximo ao acesso à praia do condomínio Bahia Sol Marina (P5) (Figura 1).

No Laboratório de Estudos Biogeoquímicos de Manguezais do Núcleo de Estudos Ambientais (LEPETRO/NEA) do Departamento de Geoquímica da UFBA foram analisados matéria orgânica (M.O.), nitrogênio total (N_{total}) e metais. Fez-se a secagem das amostras à temperatura ambiente; as amostras secas foram desagregadas, homogeneizadas e peneiradas a 2 mm.

Para determinação de M.O. utilizou-se o método do dicromato de potássio (WALKEY-BLACK, 1947), onde a oxidação da matéria orgânica a dióxido de carbono ocorre utilizando-se uma solução extratora contendo Cr⁶⁺.

O N_{total} foi determinado através do método de Kjeldahl (EMBRAPA, 1987), onde as amostras são digeridas em meio de ácido sulfúrico, destiladas no destilador de nitrogênio e tituladas com borato de amônia.

Para determinação de metais pesados utilizou-se a técnica de extração parcial com ácido nítrico da marca Merck® (HNO₃ 50%) no forno microondas, segundo a metodologia D 5258-92 do *Standard Practice for Acid - Extraction of Elements from Sediments Using Closed Vessel Microwave Heating* (ASTM, 1992). A análise das amostras e do padrão de referência internacional "STSD-4" (*Stream Sediment Samples*) foram feitas em triplicata. Na determinação dos metais (Cu, Cr, Fe, Mn, Cd e Zn) utilizou-se um Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS), da marca Varian 220FS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos na determinação de C.O. e N_{total}, assim como a relação C/N e os teores de metais encontrados.

Os teores do C.O. nas amostras P1 e P4 aumentaram com o aumento da profundidade, já nos pontos P2, P3 e P5 ocorreu uma variação não linear nos valores de C.O. à medida que aumentava a profundidade.

Os materiais orgânicos depositados no sistema de manguezal são provenientes, sobretudo, de restos de folhas e animais marinhos no estado de decomposição. Isso contribui para a concentração de C.O. e N. O ambiente de manguezal demonstra características redutoras, que promove a preservação destas espécies químicas (QUEIROZ, 1989).



Figura 1. Localização dos pontos de amostragem sobre uma imagem do Google Earth.

Tabela 1. Resultados das determinações de Nitrogênio, Carbono Orgânico, a relação C/N e os teores dos metais analisados no sedimento de manguezal do Rio Jacuípe

Amostra	C.O (%)	N (%)	C / N	Fe (%)	Cr (mg Kg ⁻¹)	Zn (mg Kg ⁻¹)	Cu (mg Kg ⁻¹)	Mn (mg Kg ⁻¹)	Pb (mg Kg ⁻¹)
P1(0-10)	1,78	0,04	22,25	0,52	7,30	7,92	1,54	29,46	0,18
P1(10-20)	2,06	0,04	25,78	0,47	5,18	7,85	1,59	28,74	0,18
P1(20-35)	2,20	0,04	27,54	0,56	4,88	9,28	1,87	36,70	0,18
P2(0-10)	1,22	0,04	15,23	0,15	1,93	2,27	<LDM	4,88	0,18
P2(10-20)	0,95	0,04	11,87	0,27	2,03	2,70	<LDM	2,42	0,18
P2(20-35)	1,06	0,04	13,30	0,82	2,09	10,30	3,29	28,90	0,18
P3(0-10)	3,12	0,08	38,11	0,93	7,52	9,95	2,44	31,55	0,50
P3(10-20)	2,80	0,04	34,99	0,95	8,27	10,03	2,13	31,33	0,18
P3(20-35)	2,94	0,08	36,43	0,75	8,12	8,38	1,89	23,76	0,18
P4(0-10)	0,02	0,14	0,29	0,85	10,93	8,96	3,15	21,68	0,18
P4(10-20)	0,83	0,09	8,75	1,57	7,57	14,67	3,3	44,20	0,18
P4(20-35)	4,35	0,11	40,61	1,61	9,02	14,98	4,05	57,93	0,18
P5(0-10)	3,04	0,25	12,06	1,63	16,16	14,21	3,66	57,24	2,49
P5(10-20)	1,86	0,21	8,86	1,62	16,01	14,60	3,85	57,59	1,98
P5(20-35)	4,67	0,25	18,55	2,33	19,74	20,35	5,21	88,1	1,98

No ponto P4, o aumento do teor de C.O. é devido a uma maior sedimentação nessa área, onde foram encontrados depósitos de sedimento fino.

Os valores encontrados para a concentração do N_{total} nos pontos P1 e P2 estavam abaixo do limite de detecção. Para a amostra P4 ficaram entre 0,09 e 0,14% e P5 obteve-se valores entre 0,21 e 0,25%. O N tem uma relação direta com a matéria orgânica decomposta por microorganismos no ambiente. A concentração desta espécie química nas amostras sedimentares do Rio Jacuípe em termos percentuais, no geral, foram muito baixos. Isso pode ser decorrente dos organismos autótrofos necessitarem de nitrogênio na forma inorgânica para sobreviver.

A velocidade de decomposição da matéria orgânica está relacionada principalmente com a proporção dos teores de C.O. e N representada pela relação C/N. Para baixos valores da relação C/N estima-se existir uma boa evolução da decomposição da matéria orgânica em consequência da disponibilidade do nitrogênio para os microorganismos. Por outro lado, valores elevados da relação C/N indicam uma matéria orgânica pouco decomposta.

A relação C/N também é um dos métodos utilizados para identificar a origem das fontes da matéria orgânica dos sedimentos, onde relações com valores de 10 a 1000 caracterizam materiais orgânicos de origem terrígena; de 6,6 (Relação de Redfield), de origem autóctone e valores entre 6,6 e 10, de origem terrígena e aquática. Assim, é possível se verificar a origem dos sedimentos como natural ou antrópica.

As razões C/N para as amostras de sedimentos do Rio Jacuípe variaram entre 0,29 a 40,61%. Nos pontos P1 e P4 a razão C/N aumentou com a profundidade, e para os pontos P2, P3 e P5 houve uma alternância nos valores da razão C/N. Os intervalos onde o foi encontrado um valor de C/N maior correspondem aos pontos P1 (22,25 – 27,54%), ponto próximo à principal rodovia da região (Linha Verde), e P3 (34,99 – 38,11%), correspondente à região de curva do rio, onde a taxa de sedimentação é favorecida pela baixa energia do canal meandrante. Na sua totalidade, os pontos observados indicam uma fonte terrígena da matéria orgânica levada pelo rio, podendo ser atribuído a diferentes pontos distintos de erosão de encostas situadas a montante, haja vista que no estuário predominam processos de deposição fluvial.

Para as concentrações dos metais, observa-se que o Pb foi a espécie com a menor variação de concentração ao longo do tempo, o que pode ser avaliado relacionando o aumento da profundidade com o maior tempo de sedimentação; o Pb manteve o teor de 0,18 mg.Kg⁻¹ em quase todo testemunho. Para Fe, Cr, Zn, Cu e Mn, observam-se a variação dos seus teores ao longo do tempo de deposição (Figura 2).

O P2, localizado no condomínio Maria Mangaba, apresenta menores teores de metais quando comparado com o P3 próximo, mas isso não inclui o Cr que se manteve constante. Para P3, o aumento da concentração dos metais Zn, Cu, Mn e Fe está associada com a hidrodinâmica e a taxa de sedimentação, que é maior que em P2, devido à sua localização em uma região de mais baixa energia, o que favorece o acúmulo de sedimento nessa área.

O ponto P4 teve uma variação do teor de metais similar ao P1, tendo um aumento ao longo do tempo com relação ao Cr. Essa similaridade pode ser explicada pelo fato dos dois pontos estarem no leito do rio em áreas de crescimento urbano, podendo ter ocorrido uma contribuição diferenciada do Cr. O ponto P5, mais afastado dos outros pontos amostrais, mostrou uma atenuação do seu teor de metais com relação à profundidade, porém apresentou um valor maior de concentração para todos os metais, o que pode ser atribuído à descarga proveniente do condomínio ao seu redor. A elevada concentração dos metais Fe, Zn, Cu e Mn nesse ponto, encontra-se no intervalo de profundidade de 10 – 20 cm, podendo indicar uma perturbação causada pela urbanização na bacia do Jacuípe (LIMA et al., 2011). Devido ao tamanho inferior do testemunho utilizado no presente estudo, não é possível se ter conhecimento do comportamento dos metais na profundidade observada por Lima e colaboradores (2011).

A adsorção dos metais no sedimento é decorrente de parâmetros ambientais vigentes no meio, como pH, Eh, sítios de cargas elétricas dentre outros. Está relacionada, também, à formação dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn devido a estas espécies químicas terem a capacidade de reter ou acumular metais (GARCIA et al., 2007; MEURER, 2000). O Brasil ainda não dispõe de uma norma ambiental que estabeleça critérios de qualidade para sedimentos estuarinos em geral. Desse modo, os valores encontrados no presente trabalho serão comparados com dados NOAA – *National Oceanic and Atmospheric Administration* (Estados Unidos; NOAA, 1999), apresentados na Tabela 2.

Os teores encontrados para Zn, Cu, Mn, Pb e Fe, em todos os pontos de amostragem, encontra-se abaixo dos limites estabelecidos pelo NOAA (Tabela 2) o que indicaria a não poluição da área. Entretanto, o aumento dos metais em profundidade indica variações temporais, sugerindo que já houve momento em que ocorreram acréscimos importantes de metais no ambiente estudado. Sugere-se novos estudos com aprofundamento do testemunho coletado e sobre taxas de sedimentação e histórico da área que engloba a bacia hidrográfica do rio Jacuípe.

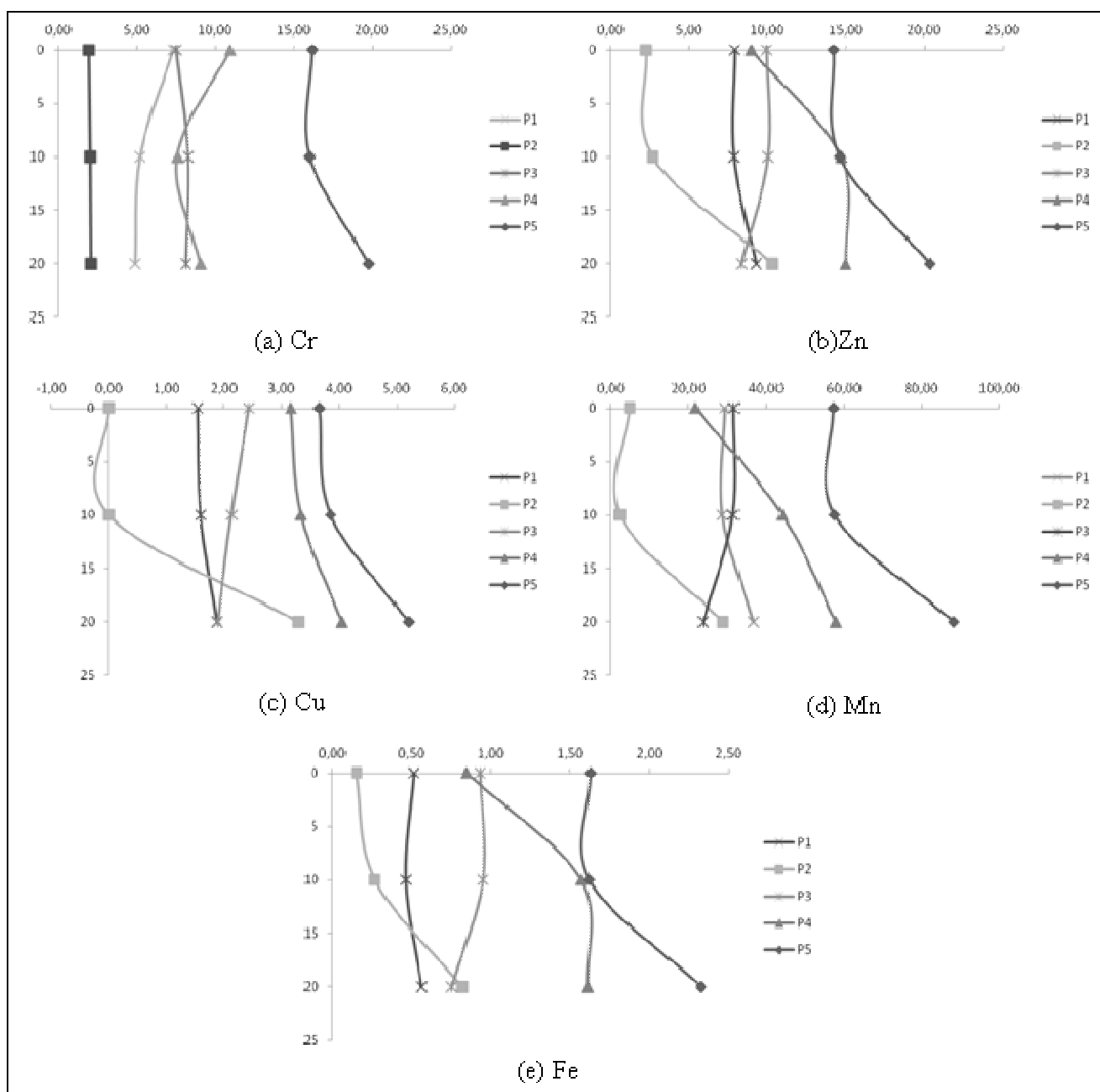


Figura 2. Concentrações (em mg.L⁻¹; eixo x) de Fe, Cr, Zn, Cu e Mn em relação à profundidade (em cm; eixo y) para cada ponto de amostragem do Rio Jacuípe.

Tabela 2. Parâmetros das determinações de metais segundo NOAA (1999).

		Fe (%)	Cu (mg.Kg ⁻¹)	Mn (mg.Kg ⁻¹)	Zn (mg.Kg ⁻¹)	Cr (mg.Kg ⁻¹)	Pb (mg.Kg ⁻¹)
Valores referência NOAA	Background	1,80	17	300	48	37	16
	TEL	NI	18.7	NI	124	52.3	30.24
	PEL	NI	106.2	NI	271	160.4	112.18
LDM (mg.Kg ⁻¹)		0,02	4	5	3	1,6	1,5

1-NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration (Estados Unidos); TEL (Sem efeitos adversos à biota) e PEL (Prováveis efeitos adversos à biota); Background (Valor de Base); LDM (Limite de Detecção do Método).

CONCLUSÕES

Através dos estudos realizados pôde ser observado que, apesar de ocorrer um aumento do teor de metais com o aumento da profundidade,

verificado em todos os pontos de coleta (em especial no ponto P3), esses valores, quando comparados com valores de referência de outro país, não são suficientemente elevados para causar danos à biota.

O acréscimo de concentração de Fe, Zn, Cu e Mn em P3, encontrado no intervalo de profundidade 10-20 cm pode ser reflexo da perturbação causada pela urbanização na bacia do Jacuípe, porém faz-se necessário um estudo mais detalhado do comportamento dos metais em frações mais profundas.

A quantidade de matéria orgânica, nitrogênio e a relação C/N indicam um aporte de MO terrígena proveniente da bacia hidrográfica, incluindo os condomínios próximos.

WALKLEY-BLACK, A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. **Soil Sci.**, v. 63, p. 251-263, 1947.

REFERÊNCIAS

ASTM - American Society for Testing and Materials. **Standard practice for extraction of trace elements from sediments**, v.11, n. 02, 1992

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa/CNPS, 1987

GARCIA, K. S.; OLIVEIRA, O. M. C.; QUEIROZ, A. F.S.; ARGÔLO, J. L. Geoquímica de sedimentos de manguezal em São Francisco do Conde e Madre de Deus – Ba. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21. n. 2, p.167 - 179, 2007.

LACERDA, L.D. **Trace metals biogeochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystems**. Okinawa: International Society for Mangrove Ecosystems, 1998.

LIMA, G. M. P.; VILAS BOAS, G. S.; COSTA, A. B.; ARGOLLO, R. M. Taxas de sedimentação recentes provenientes dos métodos Cs137 e Pb210 e estimativa de preenchimento do estuário Jacuípe, Bahia, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 41, n. 1, p. 44-55, 2011.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Gênese, 2000.

NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration. **Screening Quick Reference Tables**. Seattle: NOAA, 1999. 12 p.

PEREIRA, J.C.; SILVA, A.K.G.; JÚNIOR, H.A.N.; SILVA, E.P.; LENA, J.C. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais, **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1249-1255, 2007.

QUEIROZ, A. **Estudos ambientais e sedimentológicos no manguezal do estuário do rio Jacuípe Camaçari, Bahia**. 1989. 227f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1989.

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