



Geoquímica de sedimentos e dos substratos rochosos das praias dos Coqueiros e de Flecheiras, Ceará

Queilane L.S.G.Chaves^a, Christiano Magini^b, Wanilson Luiz Silva^c, Alice Bosco Santos^d

Recebido em 20 de fevereiro de 2012, aceito em 17 de agosto de 2012

Resumo

O presente estudo avaliou a geoquímica de sedimentos e do substrato rochoso em dois trechos de praias localizadas no estado do Ceará, os quais são importantes ambientes para bancos de macroalgas explorados economicamente neste estado. Os trechos investigados representam duas situações distintas a praia dos Coqueiros próxima de fontes poluentes, urbana e industrial, e praia Flecheiras longe de centros urbanos e indústrias. A amostragem ocorreu em março de 2011 e os materiais foram analisados quanto a óxidos maiores e menores e elementos-traço via ICP-MS, após fusão das amostras com metaborato de lítio e posterior digestão com HNO_2 . Em adição, os níveis de C_{total} e S_{total} foram quantificados por analisador elementar. Os resultados obtidos nessa pesquisa mostraram valores altos de bário e zircônio em relação à média crustal, este último com valores médios semelhantes em ambos os locais de estudo ($837 \pm 499 \text{ mg kg}^{-1}$). Os níveis de Ba foram maiores especialmente nos sedimentos da praia dos coqueiros (1799 a 38680 mg kg^{-1}) e em menor nível nos sedimentos da praia de Flecheiras (1034 a 2148 mg kg^{-1}). Os níveis de Ba no substrato rochoso foi menor mas variou entre 387 e 1048 mg kg^{-1} na praia dos Coqueiros contra 214 a 524 mg kg^{-1} na praia de Flecheiras. Embora a proximidade de fontes antrópicas como indústrias e centros urbanos possa exercer pressão sobre os níveis especialmente de bário encontrados, origens naturais das anomalias de bário e zircônio não podem ser descartadas. Por exemplo, a forte correlação de Ba com C_{total} e S_{total} nos materiais investigados sugere sua associação com fases carbonatadas e sulfatadas. O bário é considerado um elemento tóxico e relatos sobre sua distribuição na fauna e flora marinhas locais ainda são inexistentes, especialmente nas macroalgas e são necessários estudos adicionais para avaliar o equilíbrio da biota local e o potencial risco para o consumo humano.

Palavras-Chaves: Metais traço, Sedimentos marinhos, Toxicidade, Brasil

Abstract

The present study evaluated the geochemistry of sediments and of the rocky substrate in two stretches of beaches located in the state of Ceara, which are important environments for macroalgal banks, exploited economically in this state. The investigated sections represent two different situations: the beach of Coqueiros, near sources of pollution, urban and industrial, and the Flecheiras beach, far from urban centers and industries. Sampling occurred during March of 2011 and the materials were analyzed for major and minor oxides and trace elements by ICP-MS, after fusion of the samples with lithium metaborate and subsequent digestion with HNO_2 . In addition, levels of C_{total} and S_{total} were quantified by elemental analysis. The results obtained in this study showed high levels of barium and

zirconium compared to the crustal average. Zr had similar values in both study sites ($837 \pm 499 \text{ mg kg}^{-1}$). Ba levels were higher especially in the beach sediments of Coqueiros ($1799\text{-}38680 \text{ mg kg}^{-1}$) and lower in the beach sediments of Flecheiras (1034 to 2148 mg kg^{-1}). The levels of Ba in the rocky substrate were lower but varied between 387 and 1048 mg kg^{-1} at the beach of Coqueiros against the $214\text{-}524 \text{ mg kg}^{-1}$ at the Flecheiras beach. Although proximity to anthropogenic sources such as industrial and urban centers could put pressure on the found levels of barium, natural sources of anomalies of barium and zirconium cannot be ruled out. For example, the strong correlation of Ba with Ctotal and Stotal in the investigated materials suggests its association with sulfated and carbonated phases. Barium is considered a toxic element and reports on its distribution in the local marine fauna and flora are still lacking, especially in macroalgae and additional studies are needed to assess the balance of the local biota and the potential risk for human consumption.

Keywords: Trace metals, Marine sediments, Toxicity, Brazil

a – Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Ceará, b – Departamento de Geologia, de, Universidade Federal do Ceará, c – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, d – Doutoranda do Programa de Pós-Graduação Geociências, Universidade Estadual de Campinas

1. Introdução

A intervenção humana pode ser considerada como a maior responsável pela magnitude e frequência da disposição dos metais, uma vez que a sua geração e utilização como subproduto nas atividades industriais ocorre em escala exponencial, gerando diversos impactos em níveis local e global levando a um estresse contínuo na natureza e, conseqüentemente, a efeitos agudos ou crônicos à saúde dos ecossistemas e do homem (Brayner, 1998; Crossland et al, 2005), entretanto as fontes naturais também fazem parte da disposição dos metais e em sua grande maioria não são consideradas em estudos geoquímicos. O presente estudo avaliou a geoquímica de sedimentos e do substrato rochoso em dois trechos de praias localizadas no estado do Ceará, buscando informações sobre fontes naturais e/ ou antrópicas que nem sempre são de fácil diferenciação, vários produtos dentre eles, metais traço, têm se concentrado em ambientes marinhos (Wood, 1974; Esteves, 2011), muitos destes elementos considerados tóxicos, dados sobre a distribuição/concentração ainda são inexistentes em relatos de fauna e flora marinha da região.

De acordo com Calado (2004) os metais são introduzidos na água do mar pelas descargas fluviais, ventos, fontes hidrotermais, intemperismo das rochas e atividades antropogênicas. Os rios representam a maior fonte de metais particulados e dissolvidos, que são mobilizados durante o intemperismo das rochas. Alguns dos metais traço estão presentes, como cátions adsorvidos às superfícies das argilas. Quando a água do rio encontra a do mar, ocorre um aumento da força iônica, que leva a dessorção de alguns metais. Por outro lado, o aumento da força iônica e do pH também causa a ressolubilização dos metais, os quais podem precipitar na forma de oxihidróxidos ou colóides organometálicos. Mesmo pequenos aportes podem ser extremamente negativos (Abessa, 2002; Bard, 2002). Sedimentos têm sido utilizados como indicadores ambientais devidos sua capacidade de incorporar e acumular elementos contaminantes. A análise de sedimentos em uma região de interesse serve para rastrear contaminantes e monitorar ambientes (Cotta et al 2006; Calado, 2004; Jesus et al, 2004; Andrade & Pfeiffer, 2000). Utilizando sedimentos superficiais é possível analisar o aumento

ou o decréscimo das concentrações de metais traços no ambiente, uma vez que incorporam simultaneamente os metais oriundos de fontes naturais quanto os de origem antrópicas devido a sua maior densidade (Santos et al, 2006).

Metais traços representam problemas particulares para o ambiente marinho, visto que apresentam ao mesmo tempo toxicidade, persistência e podem bioacumular na cadeia alimentar, tornando-se obstáculo para o uso sustentável dos oceanos (Lacerda, 2002; Marins et al. 2006). Estudando a geoquímica de sedimentos marinhos em determinadas áreas possibilitará juntamente com as macroalgas que são bioacumuladoras (organismos marinhos, comparados com sedimentos exibem maior sensibilidade espacial e uma maior habilidade para concentrar metais (Calado, 2004) Baird, 2002; Zagatto & Bertolotti, 2006) e estão presentes nesses substratos. Rastrear os contaminantes em diferentes compartimentos apresentará vantagens na identificação e quantificação desses metais. Sedimentos marinhos costeiros são importantes substratos para avaliação das influências de descargas antrópicas para o ambiente. Ao estudar esses substratos e relacioná-los à biota pode-se testar a bioacumulação no meio aquático marinho.

O presente estudo tem o escopo principal avaliar duas diferentes situações ambientais, de dois trechos localizados no Estado do Ceará. Uma praia (Coqueiros) próxima de fontes poluentes, centros potencialmente urbanizados e industrializados, outra praia (Flecheiras) longe de centros potencialmente urbanizados e de fontes potenciais em poluição (indústrias) representando um ambiente *in natura*, ambas com bancos de macroalgas, que habitam estes substratos e serão trabalhados no segundo momento da presente pesquisa.

2. Área de estudo

A área de estudo compreende os bancos de algas das praias; dos Coqueiros e de Flecheiras, situadas em setores diferentes respectivamente setor II e Setor III do litoral cearense (Fig. 1).

A praia dos Coqueiros está situada no município de Caucaia, litoral oeste do Estado Ceará, a 10 km da capital Fortaleza, e tem uma área de 1.227,90 km², (IPECE, 2004). Geologicamente, as litologias da região incluem gnaisses e migmatitos do Pré-Cambriano, e vulcânicas alcalinas do Terciário/Quaternário. Os sedimentos quaternários presentes na região são areno-argilosos com níveis conglomeráticos e sedimentos arenosos inconsolidados das dunas e aluviões. Segundo Lima & Souza (2000), sedimentos ocorrem ao longo da linha de costa, na forma de falésias e plataforma de abrasão. A Formação Barreiras típica do litoral brasileiro, não aflora na praia, apenas faz parte das falésias. As praias são do tipo abertas com perfil retilíneo ou suavemente côncavo e recebem o impacto direto do conjunto de ondas que se propagam em direção à costa.

A praia de Flecheiras situada no município de Trairi tem uma área de ca. 924,56 km² e está situado na mesorregião do norte cearense, microrregião de Itapipoca, litoral oeste do Estado do Ceará, a 124 km da capital Fortaleza (IPECE, 2009). A geologia da área é composta por rochas da Formação Barreiras de idade Miocênica e Pliocênica, caracterizada por arenitos grossos e conglomerados, níveis areno-argiloso, além de crostas lateríticas. Sedimentos do Quaternário recobrem esta unidade mais antigas. Estes são arenosos inconsolidados e estão presentes em dunas e leito de rio. A planície litorânea composta pela faixa de praia é um cordão de dunas em toda a extensão do litoral com uma largura média de 4 km. E a região onde se concentra o maior fluxo turístico do Estado do Ceará. A vegetação característica da região é a dos tabuleiros, dos mangues e das dunas esta última

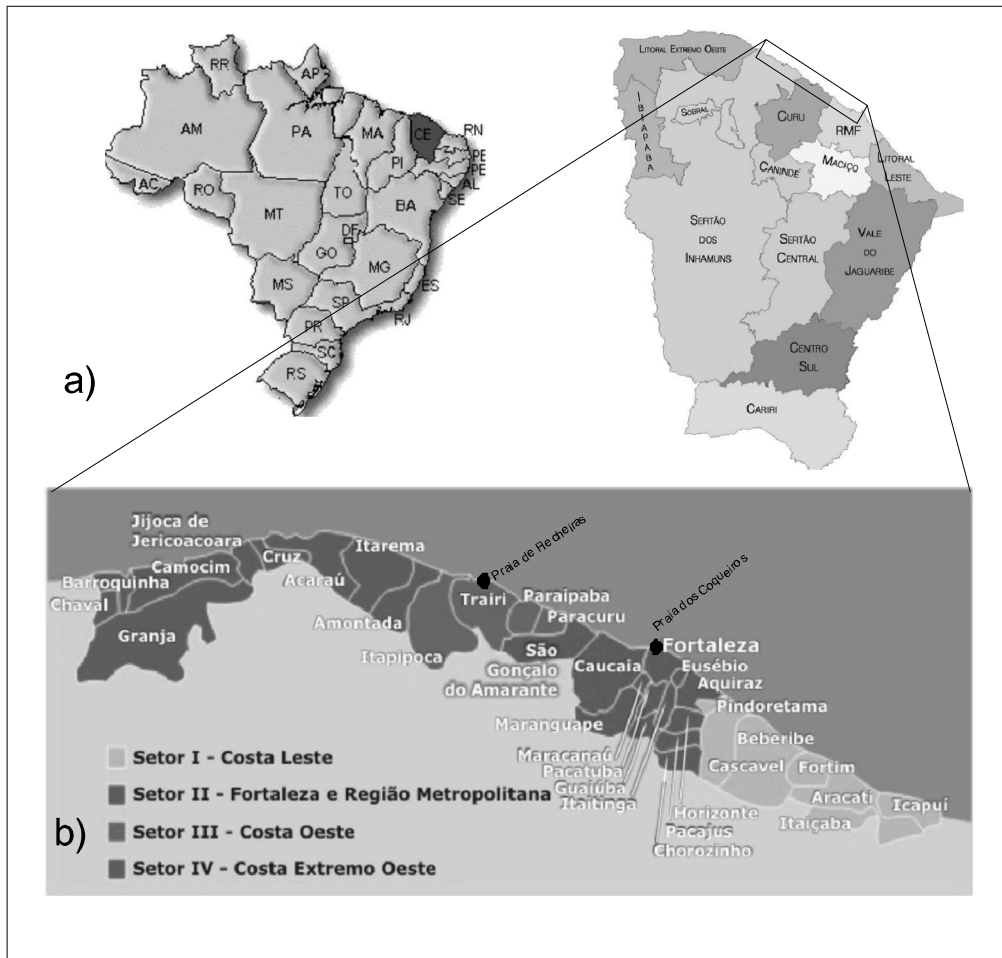


Fig. 1 – a) Mapa de localização do estado do Ceará no Brasil; b) e mapa de localização das praias dos Coqueiros e Flecheiras no litoral do estado do Ceará.

protegida pela demarcação das áreas de proteção permanente e encontra-se relativamente bem preservadas (Aspectos Ambientais, 2012). O relevo do município de Trairi é caracterizado por tabuleiros pré-litorâneos e planície litorânea. O complexo vegetacional é característico da zona litorânea com manchas de floresta perenifólia paludosa marítima, e a bacia hidrográfica dominante na região é a do rio Curu (IPECE, 2009).

Na área de estudo praia dos Coqueiros, o banco de algas situa-se na porção noroeste da praia, com espessura de 2 m e ocupa uma área de ca. 3.000 m². As espécies de algas pertencentes à divisão Rodophyta, Phaeophyta e Chlorophyta estão fixas a substratos tanto inconsolidados quanto em substratos rochosos. Algas epífitas estão também presentes.

As algas atuam como “espécies pioneiras” sendo organismos resistentes por sua pequena exigência nutricionais. Incorporam energia solar em biomassa e possuem a capacidade de realizar fotossíntese e aproveitar o nitrogênio atmosférico (Vidotti & Rollemberg, 2004). Na área estudada uma diversificação de espécies foi observada juntamente com animais herbívoros e onívoros.

Já na área de estudo praia de Flecheiras, o banco de algas forma uma linha paralela à costa e possui uma área de ca. 6.000 m². Este banco de algas é povoado por espécies pertencentes à divisão Rodophyta, Phaeophyta e Chlorophyta. Esse padrão de diversidades e desenvolvimento das algas nesse ambiente é maior que aquele da praia de Coqueiros. As algas vivem fixas a substratos inconsolidados e principalmente em substratos rochosos. Algas epífitas

também são marcantes e a riqueza de espécies estão presentes em poças de marés mantendo o equilíbrio ecológico do bioma, incluindo manutenção do pH, salinidade e consumo do CO₂ (Falcão, 2006).

Os sedimentos inconsolidados, arenoso+bioclástico serve de fixação e desenvolvimento, principalmente da espécie *Gracilária Sp.* sendo imprescindível na produção primária e ciclagem de nutrientes, essa macroalga rhodophyta muito abundante, ecologicamente importante, são exploradas como alimentos *in natura* ou processados na forma de Agar-agar e Carragenina, ambos utilizados nas indústrias alimentícias e farmacêuticas. Já o substrato rochoso é favorável para fixação e desenvolvimento das espécies de macroalgas principalmente a *Cryptonemia Crenulata*, esse tipo de substrato associado ao emaranhado de talos pluricelulares desempenha um importante papel como habitat ideal para alguns peixes recifais, invertebrados e áreas de refúgios para larvas e juvenis de inúmeros organismos.

3. Materiais e Métodos

Foram realizadas amostragens de sedimentos superficiais em seis pontos, três localizados na praia dos Coqueiros e três localizados na praia de Flecheiras (Fig. 2 e 3). Os substratos amostrados foram selecionados de acordo com as espécies de macroalgas presentes nas duas áreas estudadas, nas quais a espécie *Gracilária sp.* encontrava-se fixa ao substrato inconsolidado e a espécie *Cryptonemia crenulata* ao substrato rochoso, (Fig 4). Estas espécies geralmente são utilizadas como bioindicadoras de ambientes marinhos contaminados por metais traço.

Em cada ponto foram coletadas três amostras de sedimentos inconsolidados e três de substrato rochoso. As coletas foram realizadas em março de 2011 na baixa mar, na zona de mesolitoral que é a região sujeita as flutuações da maré. As

amostras continham aproximadamente 0,25 kg de sedimento e foram coletadas em locais rasos de sedimentação contínua. As coletas foram realizadas com as mãos, protegidas por luvas plásticas, e os sedimentos acondicionados em sacos plásticos devidamente etiquetados.

Em laboratório, o material sedimentar foi secado em estufa a 55°C e pulverizado em moinho de ágata e alíquotas selecionadas por quartejamento manual foram analisadas por *Acme Analytical Laboratories Ltd* (Vancouver, Canadá) para óxidos maiores, elementos- traço, carbono total e enxofre total. As concentrações dos óxidos maiores (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, MnO, Na₂O, K₂O) e menores (P₂O₅, CR₂O₃, TiO₂) e elementos- traço (Ba, Ce, Co, Cu, Nb, Ni, Sc, Sr, Y, Zn e Zr) foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), após fusão de 0,2 g de amostra com LiBO₂ para transformar todos os silicatos em vidro e então digeridas em ácido nítrico na razão 3:1. Enxofre total foi determinado por um analisador CS-244 LECO pelo método ASTM D4239 (ASTM, 2001). O carbono total foi determinado por um analisador CS-244 LECO após transformar todas as espécies de carbono presentes nas amostras em CO₂ por combustão em forno com 2000 °C. Em todas as amostras foi calculada a perda ao fogo em mufla a 1000°C. O controle de qualidade analítica foi realizado por meio de amostras em duplicata, amostras branco e materiais de referência (padrão interno SO-18, no caso dos óxidos maiores e elementos-traço, e GSC, GS910-4, OREAS76A no caso do C e S totais). A reprodutibilidade das concentrações esperadas para os materiais de referência foram entre 96,99 e 100,96% para os óxidos maiores e menores e entre 85,78 e 110,76% para os metais-traço. Carbono e S totais mostraram reprodutibilidade entre 93,75 e 103,40% nestes materiais de referência.

Para os cálculos da média relacionada aos

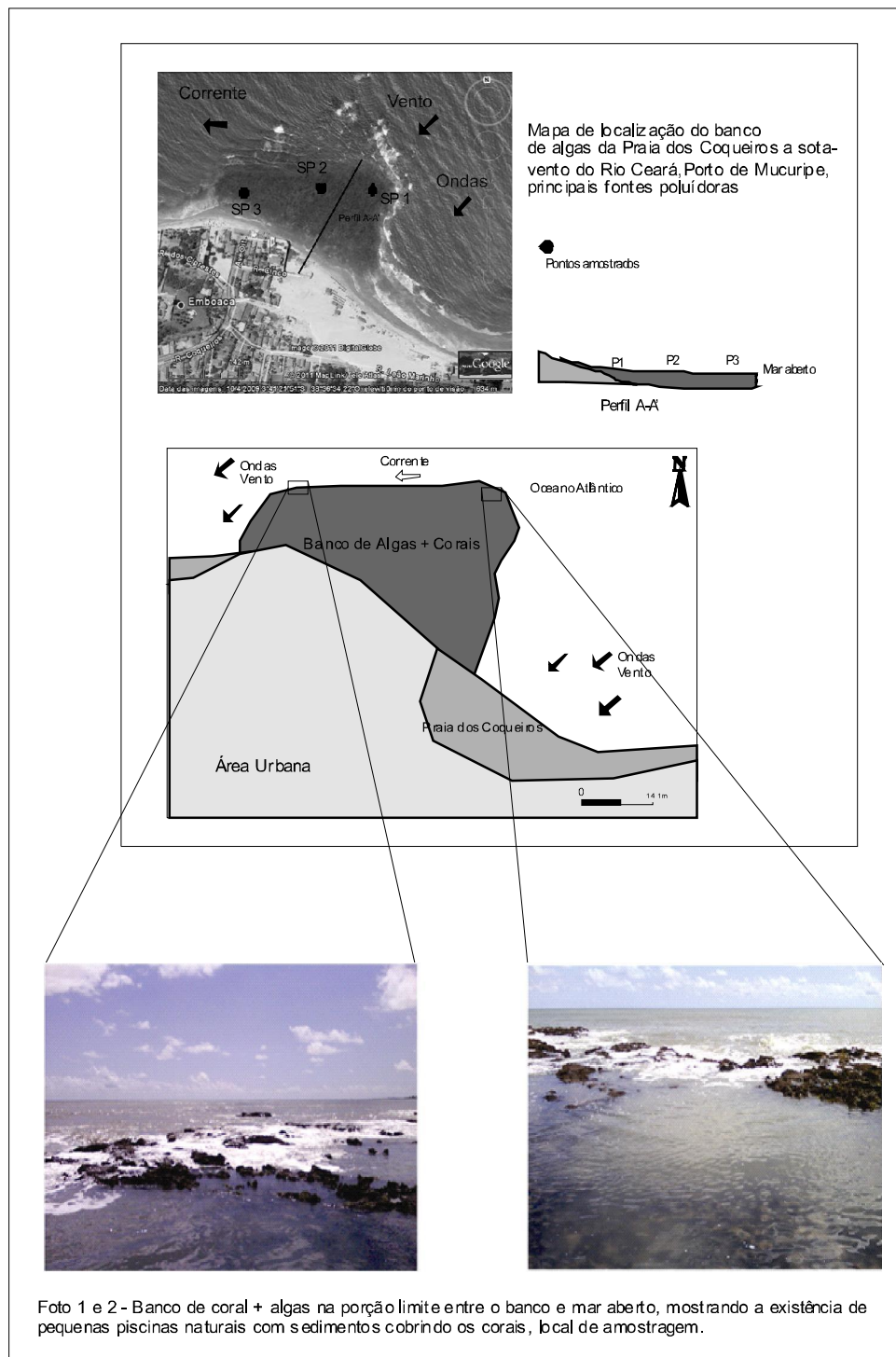


Fig. 2 - Imagem de satélite e figura esquemática mostrando a morfologia do banco de coral, direção da corrente, vento e ondas todos de leste para oeste. Fotos exibem local de amostragem dos sedimentos pontos SP, 1, 2, 3.

Para os cálculos da média relacionada aos valores <math><0,01\%</math> adotou-se o valor médio da classe, ficando 0,005%, relacionada ao valor <math><0,002\%</math> adotou-se o valor médio da classe, ficando 0,001%,

valores <math><5\text{ppm}</math> adotou-se o valor médio da classe 2,5ppm, valor <math><20\text{ppm}</math> adotou-se o valor médio da classe 10ppm, valores <math><30\text{ppm}</math> adotou-se o valor médio da classe 15ppm.

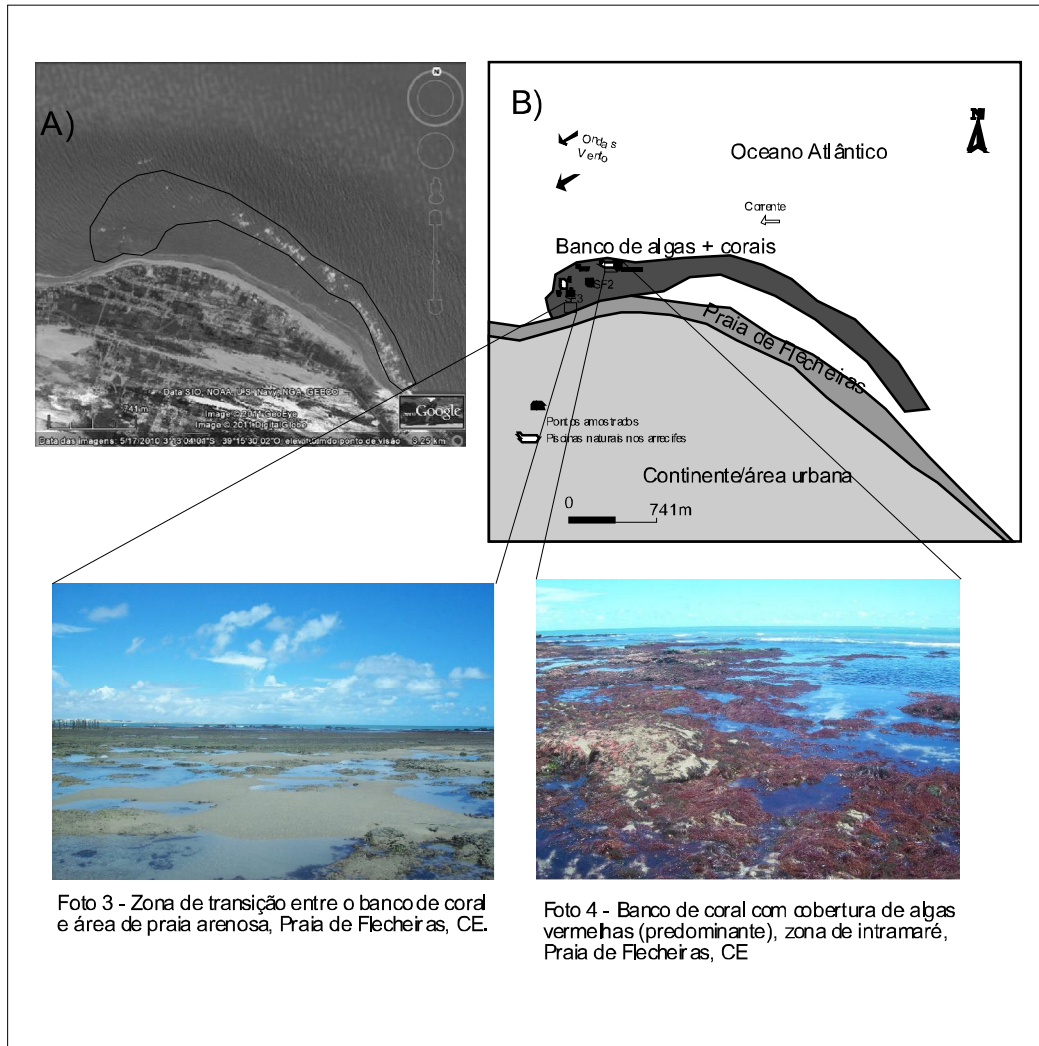


Fig. 3 - Mapa de localização do banco de coral + algas, da praia de Flecheiras, morfologia alongada paralelo à praia, formando uma área rasa e mais quente entre o banco e a praia.

4. Resultados

A Tab. 1 mostra as análises químicas com seus respectivos elementos, praias escolhidas para referida pesquisa (Coqueiros e Flecheiras), tipos de substratos (inconsolidados e rochoso) e seus pontos amostrais.

4.1. Caracterização física dos sedimentos

Os sedimentos inconsolidados possuem granulometria areia média de acordo com a classificação intuitiva (Wentworth, 1922) com baixíssima contribuição de argila sendo, exclusivamente areia e uma variação de bioclastos,

os quais podem ser notados nas análises químicas devido ao teor mais elevado de CaO, a exemplo as amostras SP1, SF2 (Tab. 1).

Os substratos rochosos possuem um grau de compactação elevada, a coloração é branca, apresentam-se como rocha litificada com médio a alto grau diagenético mostrando coesão entre as partículas.

Óxidos maiores e menores em sedimentos inconsolidados nas praias dos Coqueiros e de Flecheiras

Os sedimentos mostram geoquimicamente as

seguintes médias em óxidos:

Na praia dos Coqueiros o substrato possui Al_2O_3 (4,71%), CaO (1,87%), Cr_2O_3 (0,006%), Fe_2O_3 (3,63%), SiO_2 (80,33%) e K_2O (1,95%), estes valores representam material silicoso como representado no gráfico da Figura 4, ambiental mente isto mostra que a areia possui pouca contribuição de material carbonático (bioclásticos). Os outros elementos variam da seguinte forma: MgO (0,29%), MnO (0,05%), Na_2O (1,04%), P_2O_5 (0,033%), TiO_2 (0,53%).

Já as médias das concentrações na praia de Flecheiras tiveram os seguintes valores: Al_2O_3 (5,30%), CaO (15,25%), Cr_2O_3 (0,007%), Fe_2O_3 (1,63%), SiO_2 (56,75%), K_2O (1,84%), os maiores teores apresentados encontram-se na praia de Flecheiras, condizente as quantidades de bioclásticos presentes nesse ambiente. Os outros elementos variam da seguinte forma: MgO (1,91%), MnO (0,043%), Na_2O (1,29%), P_2O_5 (0,063%), TiO_2 (0,17%).

Tab. 1- Concentrações de óxidos maiores e menores e elementos-traço em sedimentos e substratos rochosos das praias dos Coqueiros e de Flecheiras.

ELEMENTOS	Praia dos Coqueiros						Praia de Flecheiras					
	Sedimento			Rocha			Sedimento			Rocha		
	SP1	SP2	SP3	SP1.1	SP2.2	SP3.3	SF1	SF2	SF3	SF1.1	SF2.2	SF3.3
Al_2O_3 (%)	5,09	4,83	4,21	9,33	11,08	9,90	8,59	3,81	3,51	5,64	8,95	3,06
CaO (%)	2,48	1,09	2,05	1,04	1,28	0,78	5,45	20,50	19,82	20,82	12,47	32,21
Cr_2O_3 (%)	0,003	0,004	0,011	<0,002	0,002	<0,002	0,003	<0,002	0,017	0,004	0,003	<0,002
Fe_2O_3 (%)	3,85	2,69	4,38	2,67	4,01	2,77	1,88	1,92	1,11	2,53	3,68	1,47
K_2O (%)	2,28	1,98	1,61	2,64	2,27	3,05	2,88	1,33	1,31	0,74	0,74	0,77
MgO (%)	0,33	0,21	0,34	0,47	0,56	0,33	0,88	2,47	2,38	2,46	2,17	3,59
MnO (%)	0,05	0,03	0,07	0,02	0,02	0,02	0,04	0,05	0,04	0,09	0,10	0,05
Na_2O (%)	1,12	1,09	0,92	1,09	1,66	1,50	1,90	1,01	0,96	0,86	0,54	1,27
P_2O_5 (%)	0,03	0,04	0,03	0,04	<0,01	0,03	0,05	0,07	0,07	0,10	0,07	0,14
SiO_2 (%)	81,56	81,73	77,72	76,64	70,92	76,80	72,12	46,49	51,65	40,50	53,14	20,82
TiO_2 (%)	0,24	0,25	1,11	0,38	0,45	0,32	0,29	0,13	0,10	0,45	0,52	0,28
Ba(ppm)	1799	29803	38680	1034	2148	1621	1048	612	387	524	279	214
Ce (ppm)	48	-	-	<30	32	35	54	36	-	75	100	97
Co (ppm)	-	-	-	<20	<20	<20	-	-	-	<20	<20	<20
Cu (ppm)	13	8	8	<5	<5	<5	-	-	-	5	<5	<5
Nb (ppm)	-	-	9	11	12	12	-	-	-	9	12	12
Ni (ppm)	-	-	-	<20	<20	38	-	-	-	<20	<20	<20
Sc(ppm)	1	2	2	4	4	3	3	1	1	3	4	3
Sr (ppm)	285	409	436	241	357	303	443	909	868	1224	577	1952
Y (ppm)	10	6	11	10	9	11	15	10	12	27	30	34
Zn (ppm)	7	6	10	5	16	9	12	11	-	<5	12	6
Zr (ppm)	646	1239	1840	684	335	685	581	264	234	1471	1069	997

Legendas: SP1, SP2 e SP3= sedimentos e SP1.1, SP2.2 e SP3.3= substrato rochoso da praia dos Coqueiros com as respectivas coordenadas UTM: 543480S/ 9592366W, 53408S/ 9592444W, 543273S/ 9592088W: SF1, SF2 e SF3 sedimento e SF1.1, SF2.2 e SF3.3= substrato rochoso da praia de Flecheiras com as respectivas coordenadas UTM 470291S/ 9644356W, 470192S/ 9644510W, 470064S/ 9644316W.

Elementos-traço em sedimentos inconsolidados nas praias dos Coqueiros e de Flecheiras

Os sedimentos apresentam geoquimicamente os seguintes valores para os elementos menores ou traço:

Os valores médios para os teores de: Ba (23427,33ppm), é observado que os pontos de amostragem da praia dos Coqueiros possuem os

maiores teores de Ba se comparados aos teores de Ba em Flecheiras, podendo chegar há ordem de 100 vezes mais (pico de 38680ppm). O Cu (9,6ppm) presente nesta praia é inexistente na praia de Flecheiras. Outros valores são Sc (66ppm), Sr (376,66ppm) este acompanhando a afinidade geoquímica com o CaO em todos os pontos amostrados, Y (9ppm), Zn (7,66ppm), Zr

(1241,66ppm). É observado que os pontos de amostragem da praia dos Coqueiros possuem os maiores teores de Zr se comparados aos teores de Zr em Flecheiras. As concentrações de Ce, Co, Nb, Ni estiveram abaixo do limite de detecção analítico em todas as amostras analisadas. Os valores médios

na praia de Flecheiras foram: Ba (682,33ppm), Sc (1,66ppm), Sr (740ppm), Y (12,33ppm), Zr (359,66ppm). Já as concentrações de Ce, Co, Cu, Nb, Ni estiveram abaixo do limite de detecção analítico em todas as amostras analisadas.

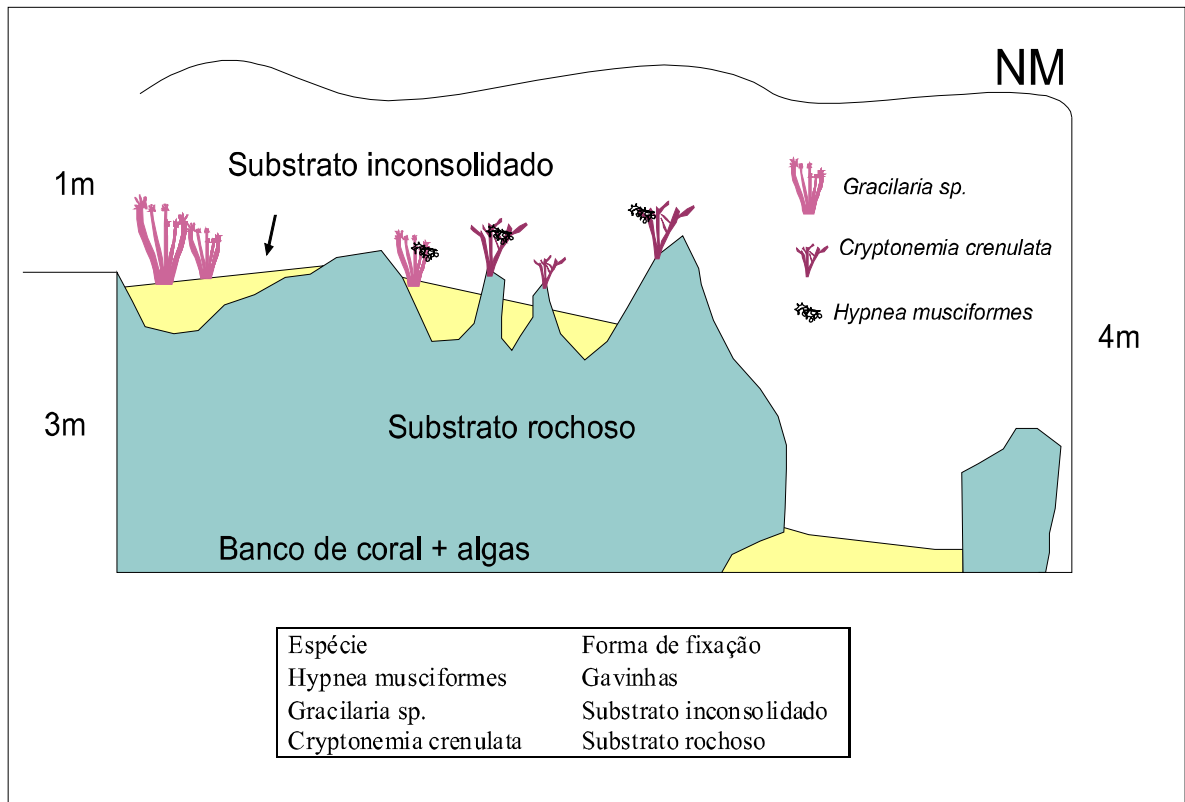


Fig. 4- Ilustração do microambiente nos bancos de corais + algas, das Praias dos Coqueiros e Flecheiras, enfatizando os diferentes substratos para cada tipo de macroalga.

4.2- Substrato rochoso

Óxidos maiores e menores em substrato rochoso das praias dos Coqueiros e de Flecheiras

Os sedimentos mostram geoquimicamente as seguintes médias em óxidos:

Al_2O_3 (10,10%), CaO (1,03%), Cr_2O_3 (0,0013%), Fe_2O_3 (3,15%), K_2O (2,65%), SiO_2 (74,78%), mostrando que também no substrato rochoso possui uma característica mais silicosa e aluminosa, podendo ser o reflexo da maior contribuição de material arenoso. O acréscimo de CaO deve-se a precipitação de calcita da bioconstrução que mais elevado ainda na praia de Flecheiras. Outros valores

MgO (0,45%), MnO (0,002%), Na_2O (1,41%), P_2O_5 (0,025%), TiO_2 (0,38%). Já as médias das concentrações na praia de Flecheiras tiveram os seguintes valores: Al_2O_3 (5,88%), CaO (21,83%), Cr_2O_3 (0,0026%). Outros valores foram: Fe_2O_3 (2,56%), K_2O (0,75%), MgO (2,74%), os maiores teores apresentados encontram-se nessa área, MnO (0,08%), Na_2O (0,89%), P_2O_5 (0,10%), SiO_2 (38,15%), TiO_2 (0,41%).

Elementos-traço em substrato rochoso praia dos Coqueiros e praia de Flecheiras

A análise dos sedimentos mostrou os

seguintes valores para os elementos menores ou traço :

Na praia dos Coqueiros os valores médios de Ba (1601ppm) são mais altos também que na praia de Flecheiras, sendo até 4 vezes mais alto, comportamento este observado também nos sedimentos inconsolidados. O Ce (32,33ppm), Co apresenta em todos os pontos amostrais <20ppm, Cu apresenta em todos os pontos amostrais <5ppm, Nb (11,66ppm), Ni (19,33ppm), Sc (3,66ppm), Sr (300,33ppm), Y (10ppm), Zn (10ppm), Zr (568ppm). Os valores médios na praia de Flecheiras foram: Ba (339ppm), Ce (90,66ppm), Cu (3,33ppm), o Nb (11ppm), Sc (3,33ppm), Sr (1251ppm), Y (30,33ppm), Zn(6,83ppm), Zr (1179ppm), Co e Ni apresenta em todos os pontos amostrais <20ppm. Os maiores teores de Sr, Y, Zr encontram-se na praia de Flecheiras se comparados aos teores dos mesmos elementos da praia dos Coqueiros.

5. Discussão

Os resultados obtidos para as duas situações ambientais (praia dos Coqueiros e de Flecheiras) mostram-se diferenciáveis principalmente nos teores de metais (maiores e traços). Foram observados valores anômalos de Ba e Zr na praia dos Coqueiros em relação a praia de Flecheiras.

Porém como explicar a fonte destes metais situados na zona costeira? O pressuposto é que podem ser provenientes de fontes posicionadas a leste, pois a corrente e os ventos, quase que constantes de leste para oeste, carregam estes metais mais densos nesta direção. Sendo inconsequente atribuir uma fonte específica, pois na zona costeira temos o aporte de sedimentos provenientes de vários locais em potencial, a saber: Porto do Mucuripe, Rio Ceará, emissários de Iracema e da Leste-Oeste. Salienta-se o fato de que alguns desses metais apresentam valores altos na praia dos Coqueiros a exemplo do bário na amostra SP3 (38680ppm), já

em Flecheiras o maior teor foi na amostra SF1(1048ppm). O Fe na praia dos Coqueiros apresentou uma variação de 4,3 a 2,67% (ambos os sedimentos) em relação a Flecheiras que variou de 3,68 a 1,11% (ambos os sedimentos), o Cu presente nos Coqueiros (13 a <5ppm, em ambos os sedimentos) é inexistente em Flecheiras. O Y possui afinidade com os minerais de fosfato e apresenta-se homogêneo em valores tanto nos Coqueiros (11 a 6ppm) como em Flecheiras (34 a 10ppm), para o Zr temos valores também diferenciados com relação à praia dos Coqueiros onde teores variaram de 1840 a 335ppm se comparados a praia de Flecheiras (1471 a 234ppm).

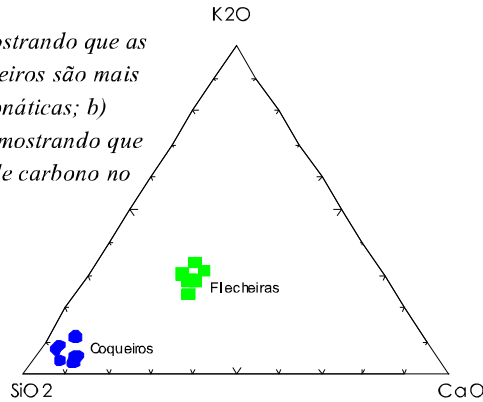
Os valores mais altos e anômalos são de Ba variando de 38680 a 387ppm nos sedimentos inconsolidados e de 2148 a 214ppm no substrato rochoso, o bário é um elemento de densidade elevada e de fácil decantação. O Ba não é um elemento essencial ao ser humano. A toxicidade desse metal é produzida pelo cátion livre e os compostos muito solúveis são mais tóxicos que os insolúveis, como o sulfato de bário. A ingestão de pequenas quantidades de bário em curtos períodos de tempo pode provocar vômito, cólica estomacal, diarreia, dificuldade respiratória, alteração da pressão sanguínea, adormecimento da face e debilidade muscular, já a ingestão de altas quantidades de compostos de bário solúveis em água ou no conteúdo estomacal pode causar alterações no ritmo cardíaco e paralisia, e levar a óbito se não houver tratamento. O sulfato de bário é usado nas clínicas médicas como contraste em radiografias (CETESB, 2012). Indústrias de tinta e sistemas de tratamento de água utilizam respectivamente este elemento na sua composição e operação de tratamento da água, sendo fontes potenciais.

Na praia de Flecheiras o Mg foi quantificado como 4x mais alto que na praia dos Coqueiros, os valores obtidos nos sedimentos inconsolidado como no substrato rochoso necessitam de mais estudos.

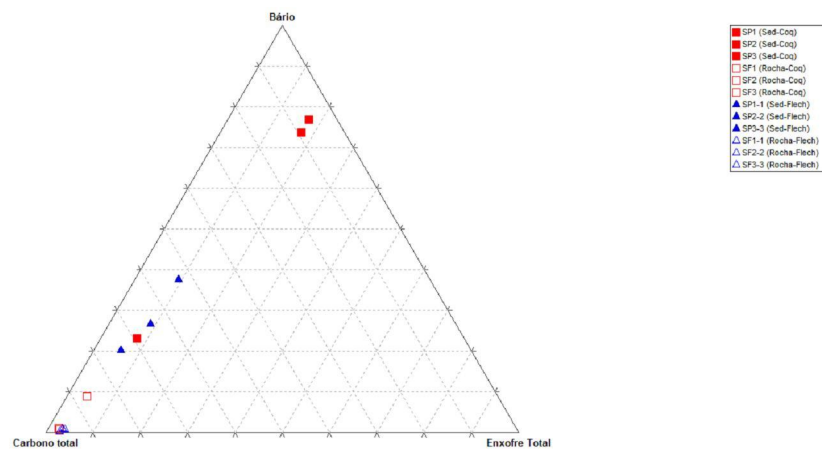
Outro comportamento não propriamente tóxico ou anômalo, é o teor de CaO no substrato rochoso das duas praias. Nos Coqueiros os valores de CaO nos substrato rochoso são bem mais baixos que no substrato rochoso da praia de Flecheiras.

Isto pode refletir o grau de precipitação diferente em cada local, uma vez que a praia de Flecheiras é mais rasa com proteção de arrecifes no *offshore* (próximo) aumentando a temperatura do mar e propiciando uma maior precipitação carbonática.

Fig. 5- a) Diagrama ternário (Si, K e Ca) mostrando que as amostras dos sedimentos da praia dos Coqueiros são mais silicosos e da praia de Flecheiras mais carbonáticas; b) Diagrama ternário bário, carbono, enxofre, mostrando que as amostras possuem uma maior tendência de carbono no substrato rochoso, formando carbonatos.



a)



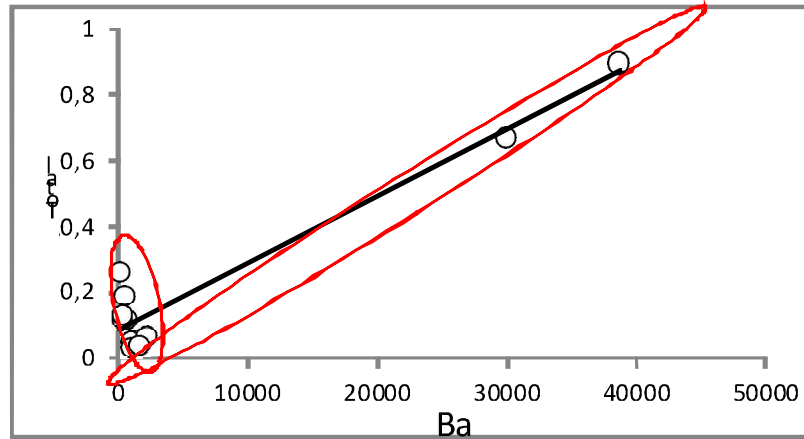
b)

Em diagrama ternário notamos que os bancos de algas da praia dos Coqueiros é mais silicoso e o banco de algas da praia de Flecheiras é mais carbonático (Fig 5a). O fósforo acompanha este mesmo comportamento observado no cálcio, levando a um acréscimo de Y devido à afinidade química, pois o mesmo acompanha o fósforo.

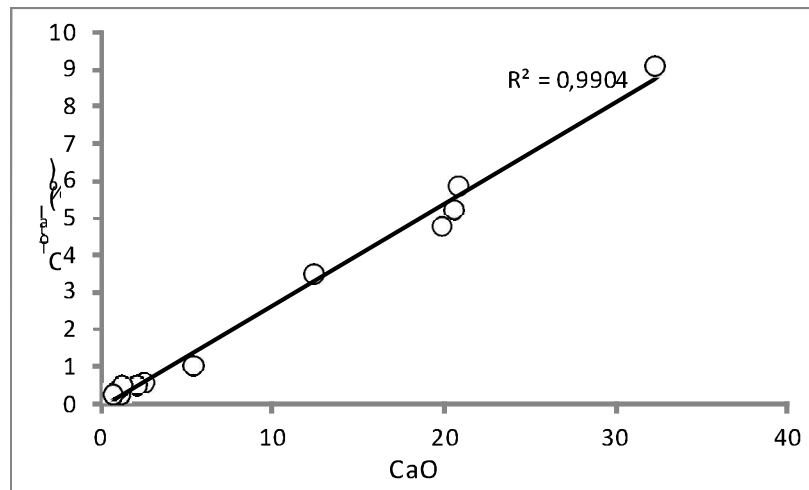
O carbono total e o enxofre podem servir de controle da fonte de bário uma vez que os dois podem formar minerais como barita (carbonato) e

whiterita (sulfato). Os valores obtidos nas amostras revelam que ocorrem no substrato rochoso um predomínio de carbonatos sobre o possível mineral de enxofre (Fig. 5b). Contudo embora ocorram carbonatos os teores de bário nestes minerais é 25 vezes menor que o encontrado nos sedimentos inconsolidados na praia dos Coqueiros.

A correlação positiva/negativa entre enxofre e bário é positiva entre carbono e bário, mostra que as fases sólidas no substrato rochoso possui uma contribuição maior de carbonatos do que sulfatos (Fig. 6 a e b).



a)



b)

Fig. 6 – a) Gráfico binário de correlação entre bário x enxofre, mostrando correlação positiva e negativa; b) gráfico binário de correlação entre cálcio x carbono mostrando correlação positiva. Na comparação entre as tendências químicas temos uma maior contribuição de carbono proveniente dos carbonatos do substrato rochoso.

Relatos de toxicidade com o bário na flora ou fauna marinha são inexistentes face ao contexto, entretanto ítrio e zircônio não sendo comprovadamente tóxicos os resultados aqui apresentados podem contribuir para alertar a presença desses elementos nesses ambientes marinhos.

6. Conclusão

O trabalho investigado mostrou elevadas concentrações de Ba e Zr. Investigamos se a origem

Revista de Geologia, Vol. 25 (1), 2012

dos mesmos poderiam estar ligada a processos naturais através de aprisionamento nos minerais do substrato rochoso. Valores de em torno de 1000ppm de bário foram encontrados neste substrato, porém os picos ocorrem nos sedimentos inconsolidados com valores de 38000ppm.

Esses valores podem estar relacionados a fontes: Ba usado como contrastes em radiografias nas clínicas médicas, na indústria de tinta e sistema de tratamento de água que utilizam respectivamente este elemento na sua composição e operação de

tratamento da água. Além destas fontes reconhecidamente contaminadoras, a origem natural não pode ser descartada, pois o bário é comum em sequências evaporíticas, como na presença dos carbonatos nos dois bancos de algas formando o substrato rochoso.

As concentrações de Zr com média de 568ppm na praia dos Coqueiros e 1179ppm na praia de Flecheiras, todos em substratos rochosos. Nos sedimentos inconsolidados a média foi de 1241,66ppm na praia dos Coqueiros e de 359,66ppm na praia de Flecheiras. Não foi possível determinar se os valores elevados podem ter sua origem em fontes naturais, como minerais que possam aprisionar o Zr, ou fontes antrópicas das mais diversas possíveis.

As concentrações de bário e zircônio encontradas podem contribuir para alertar a presença desses elementos no ambiente estudado, podendo colocar em risco potencial a flora e fauna local. Porém não se conhece a toxicidade do zircônio.

Os testes químicos que estão sendo realizados com as macroalgas devido a sua capacidade de concentrar e tolerar altos níveis de metais poderão revelar o grau de acumulação e sua participação na cadeia trófica e seu potencial de bioacumulação o que virá a corroborar se a proximidade com o centro urbano industrial de Fortaleza está efetivamente impactando a Praia dos Coqueiros.

Referências Bibliográficas

Abessa, D.M.S., 2002. Avaliação da qualidade de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, p. 290.

Andrade, L. & Pfeiffer, W.C., 2000. Metais pesados- Características e interações com o Meio Ambiente, Caderno Didático da UFRJ, 46p.

Aspectos ambientais – Disponível em: <http://www.bnb.gov.br>. Acesso jun. 2012.

Azevedo J.; Silva Filho, Ev.; Damasceno, RN; Lima, Mw., 2006. Metais pesados nos compostos de lixo urbano da usina de Irajá. Município do Rio de Janeiro. Rede Jornal do meio ambiente.

Baird, C. 2002. Química Ambiental. 2ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 622 p.

Bard, A. J.; Zoski, C. G., 2002. Voltammetric Retrospective, *Anal. Chem.*, **72**, 364 A.

Brayner, F. M. M., 1998. Determinação de taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de piscicultura em área estuarina e urbana. São Carlos. 103p. Tese (Doutorado) – Escola de engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

Calado S.C.S., 2004. Níveis de concentração de metais pesados em macroalgas e em sedimentos marinhos do Estado de Pernambuco- Brasil. Tese de doutorado UFPE, Recife.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental- CETESB, 2012. Ficha de Informação Toxicológica (FIT). Disponível em: <http://www.cetesb.gov.br>. Acesso jul. 2012.

Cota J.A.; Rezende M.O.O.; Piovani M.R., 2006. Avaliação do teor de metais em sedimentos do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira-Peta, São Paulo, Brasil. *Química Nova*, vol. **29**, p.40-45.

Crossland, C. J.; Kremer, H.H.; Lindeboom, H.J.; Marshall- Crossland, J.I.; Lêtessier, M.D.A., 2005. Coastal fluxes in the anthropocene. Springer Verlag, Berlin.

Esteves, F.A., 2011. Fundamentos de limnologia- Rio de Janeiro: Interciências.

Falcão, V.R. Aspectos moleculares de nitrato redutase da macroalga marinha *Gracilaria tenuis stipitata* (Rodophyta): sequenciamento do gene e estudo da expressão do RNA mensageiro, São Paulo, Brasil, 132 folhas (Tese de Doutorado). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006.

Instituto de Pesquisa Estratégica do Ceará (IPECE). Secretaria do planejamento e das finanças. Perfil do seu Município, 2009. Disponível em: <http://www.ipece.gov.br>. Acesso jun. 2012.

Jesus H.C.; Costa E.A.; Mendonça A.S.F.; Zandonade E., 2004. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema esturino na Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, vol. **27**, p. 378-386.

Lacerda, L.D. & Marins, R.V., 2006. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na

Plataforma Continental Nordeste Oriental do Brasil.

Geochimica Brasiliensis **20**, p. 123-135.

Lima e Souza, Ana Cristina de., 2000. Análise Geoambiental da região litorânea do município de Caucaia-CE. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Geografia) – Universidade Estadual do Ceará.

Pereira, R.C.; Soares- Gomes, A., 2002. *Biologia marinha*. Rio de Janeiro. Editora Interciência, p. 69-332.

Santos D.M.; Bossini J.A.T.; Preussler K.H.; Vasconcelos E.C.; Carvalho-Neto F.S. & Carvalho-Filho M.A.S., 2006. Avaliação de metais pesados na Baía de Paranaguá, PR, Brasil, sob influência das atividades antrópicas. *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, vol. **1**, p.157-160.

C. K. Wentworth, 1927. J. Alverinho Dias, 2004. A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos, Uma Introdução a Oceanografia Geológica.

Wood, J.M., 1974. Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science*, v.**183**, p.1049-1052.

Zagatto, P. A., Bertolotti, E., 2006. *Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações*. São Carlos: Rima, 478 p.

REVISTA DE GEOLOGIA (UFC)**ISSN-0103-2410***http://www.revistadegeologia.ufc.br***VOLUMES PUBLICADOS**

<i>VOLUME 1, NÚMERO 1</i>	1988
<i>VOLUME 1, NÚMERO 1</i>	1988
<i>VOLUME 2, NÚMEROS 1/2</i>	1989
<i>VOLUME 3</i>	1990
<i>VOLUME 4</i>	1991
<i>VOLUME 5</i>	1992
<i>VOLUME 6</i>	1993
<i>VOLUME 7</i>	1994
<i>VOLUME 8</i>	1995
<i>VOLUME 9</i>	1996
<i>VOLUME 10</i>	1997
<i>VOLUME 11</i>	1998
<i>VOLUME 12</i>	1999
<i>VOLUME 13</i>	2000
<i>VOLUME 14</i>	2001
<i>VOLUME 15</i>	2002
<i>VOLUME 16, NÚMEROS 1 e 2</i>	2003
<i>VOLUME 17, NÚMEROS 1 e 2</i>	2004
<i>VOLUME 18, NÚMEROS 1 e 2</i>	2005
<i>VOLUME 19, NÚMEROS 1 e 2</i>	2006
<i>VOLUME 20, NÚMEROS 1 e 2</i>	2007
<i>VOLUME 21, NÚMEROS 1 e 2</i>	2008
<i>VOLUME 22, NÚMEROS 1 e 2</i>	2009
<i>VOLUME 23, NÚMEROS 1 e 2</i>	2010
<i>VOLUME 24, NÚMEROS 1 e 2</i>	2011
<i>VOLUME 25, NÚMERO 1 e Edição Especial HIDROSEMA UFRN</i>	2012

** Os volumes 11 a 25 estão disponíveis em meio digital no site da Revista de Geologia e impressos até 2010 os demais anos encontram-se apenas em meio digital, toda o Edição Especial é impressa.*