



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR-LABOMAR**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MARINHAS TROPICAIS**

**Regina Célia Barbosa de Oliveira**

**INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DE METAIS-TRAÇOS EM SOLOS E  
SEDIMENTOS DA BACIA INFERIOR DO RIO JAGUARIBE, NORDESTE DO BRASIL**

**Fortaleza-CE**

**2012**

REGINA CÉLIA BARBOSA DE OLIVEIRA

INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DE METAIS-TRAÇOS EM SOLOS E SEDIMENTOS  
DA BACIA INFERIOR DO RIO JAGUARIBE, NORDESTE DO BRASIL

Tese apresentada ao Curso  
Doutorado em Ciência Marinhas  
Tropicais da Universidade Federal do  
Ceará, como parte dos requisitos  
para obtenção do título de Doutor em  
Ciências Marinhas Tropicais. Área de  
concentração: Utilização e Manejo de  
Ecossistemas Marinhos e Estuarinos  
Orientador(a): Profa., Dra. Rozane  
Valente Marins

**FORTALEZA-CE**

**2012**

REGINA CÉLIA BARBOSA DE OLIVEIRA

INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DE METAIS-TRAÇOS EM SOLOS E SEDIMENTOS  
DA BACIA INFERIOR DO RIO JAGUARIBE, NORDESTE DO BRASIL

Tese apresentada ao Doutorado em Ciência  
Marinhas Tropicais da Universidade Federal  
do Ceará, como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Doutor em Ciências  
Marinhas Tropicais. Área de concentração:  
Utilização e Manejo de Ecossistemas  
Marinhos e Estuarinos

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Dra. Rozane Valente Marins – Orientadora

---

Dr. José Marcos Godoy (IRD)

---

Dr. Tatiana Dillenburg Saint' Pierre (PUC)

---

Dr. Lindomar Roberto Damasceno (UFC)

---

Dr. Luiz Drude de Lacerda (UFF)

---

Dr. Francisco José da Silva Dias (MCTI/suplente)

*Aos meus pais, Terezinha e Francisco, que com sabedoria e humildade dedicaram suas vidas à educação dos filhos, pregando, acima de tudo, os valores familiares, a gratidão e a honestidade.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pai oniciente, presente nas horas mais difíceis e também nos momentos alegres. A quem eu devo minha sabedoria e todas as conquistas alcançadas ao longo de minha trajetória;

À minha família que me deu suporte afetivo e moral ao longo de minha caminhada, que me apoiou, em todas as minhas decisões, me deu amor, proteção, afago e muito carinho;

Ao meu esposo, Romeu César, que sempre me deu forças pra lutar contra as desavenças, me incentivando a prosseguir diante das dificuldades. Sou também muito grata pela imensa compreensão, pelo carinho e amor dedicados a mim nos últimos quinze anos da minha vida.

À Professora Dra. Rozane Valente Marins, por ter me recebido em seu laboratório, pela atenção dispensada, estímulo e dedicação com que orientou este trabalho. Pelo incentivo profissional, pela contínua troca de conhecimento e pelas oportunidades concedidas;

Ao professor Dr. Luiz Drude de Lacerda, pelas importantes contribuições durante a realização deste trabalho e pelo auxílio fundamental e apoio logístico na amostragem dos solos;

Aos amigos integrantes, ex-integrantes e agregados do Laboratório de Biogeoquímica Costeira: Edvar, Tiago, Márcia, Lincoln, Andrea, Cecília, Isabele, Júnior, Talita, Janaína, Mário, Buda, Breno, Moisés, Louize, Rozeline, Karen, Rafaela, Franzé, Daniele, Mariane, Ingra, Naiane, Jailton, Liana, Fernanda e Isabel, que me auxiliaram na execução do trabalho laboratorial e de pesquisa. Em especial, agradeço à Márcia, Talita, Edvar, Júnior e Tiago, pelo apoio emocional nos momentos de aflição;

Aos amigos Moisés e Lincoln, que participaram da primeira campanha de campo, auxiliando na amostragem dos solos;

Aos amigos Edvar e Francisco Dias, que participaram da segunda campanha de campo, auxiliando na amostragem dos sedimentos;

À minha amiga Jovane Oliveira, que me abriu as portas de sua casa, me recebeu com imenso carisma e me deu apoio emocional nos momentos de angústia e aflição;

Ao corpo docente do Labomar-UFC, pela participação nessa etapa da na minha formação acadêmica;

Aos colegas do curso de Pós-graduação do Labomar;

Aos funcionários e terceirizados do Labomar, que contribuíram com a parte burocrática e com serviços de manutenção das acomodações do prédio;

Aos professores Adriana Nunes Correia e Pedro de Lima Neto do Departamento de Química da UFC, que me iniciaram no trabalho científico. Em especial à profa. Adriana, por ter orientado meus trabalhos de iniciação científica e de mestrado, com muita dedicação, mostrando confiança na minha capacidade profissional;

Ao professor Lindomar Roberto Damasceno, pelo incentivo e apoio na decisão de desenvolver um trabalho de Doutorado na área de Geoquímica e pela confiança em mim depositada;

Em memória, ao professor Reinaldo Calixto de Campos, exímio professor da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), que me recebeu de braços abertos em seu Laboratório e em suas aulas, possibilitando a ampliação dos meus conhecimentos em análises químicas por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS);

À professora Tatiana Dillenburg Saint'Pierre, pela excelente explanação em suas aulas, permitindo aperfeiçoamento das técnicas de Espectrometria Ótica e Espectrometria de Massa acopladas a Fonte de Plasma Induzido (ICP OES e ICP-MS);

Ao professor José Marcos Godoy e à Ana Cristina, gerente do Laboratório de Análises de Água (LABAGUAS) da PUC-Rio;

Aos gerentes de laboratório da PUC-Rio: Rodrigo, Maurício e Álvaro, pelo auxílio na explanação das aulas práticas de AAS, ICP OES e ICP-MS;

À Fátima, secretária da Pós-graduação em química da PUC, pela boa receptividade e pela atenção dispensada;

À minha amiga Cristiane Ribeiro da PUC-Rio, pela parceria na elaboração dos relatórios de aula prática de ICP, bem como pelo apoio emocional e pelos momentos de descontração;

Ao professor Sérgio Xerez da Universidade Federal Fluminense e ao técnico Rodrigo da PUC-Rio, pelo treinamento na técnica de extração de matriz e pré-concentração de metais em água do mar;

Aos colegas do Laatom: Luciano, Gabriela, Bruno, Tiago, Cláudia, Rachel e Douglas, pela boa convivência profissional durante meu estágio na PUC-Rio e pelos momentos de descontração;

A Capes, ao CNPq e ao INCT TMC-Ocean, pelo apoio financeiro;

Aos professores, que participaram da banca examinadora, pela contribuição dada ao aperfeiçoamento deste trabalho;

Aos meus professores do Mestrado: Adriana, Luiz Constantino, Luiz Lopes, Audísio, Sandra, Sandro, Marcos, Regina Célia, Lindomar e Ícaro (em memória), pela boa convivência no meio acadêmico, pelo conhecimento repassado e pelos momentos de descontração;

Aos meus professores de graduação: Mozarina, Regina Céli, Ronaldo, Audísio, Francisco Dias, Francisco Monte, Matos, Pedro, Belmino, Ana Helena, Suzana, Fábio, Jairo, Sasaki, Vlândia, Nadja, Maria Eugênia, Nelson e Assunção, por terem participado da minha vida acadêmica, pelo conhecimento repassado e pelas palavras de incentivo;

Aos meus professores do Ensino Médio (antigo 2º Grau): Eusérgio, Amaro, Luís, Salete, Cabral, Luci, Ribamar (em memória), Edinilo, Rita, Afonso, Edilson, Romeu, Ivani, Marcos, Firmo, Rodemir, Margarida, Hélio, Ferreira (em memória) e Gilson, que sempre acreditaram no meu potencial;

A todos os meus professores dos Ensinos Fundamental I e II (antigo 1º Grau): Fládia, Albetiza, Jucileide e Aparecida, Tiene, Rita, Aurineide, Graça, Jamily, Ricardo, Simone, Romélia e Aurélio, que contribuíram para os meus primeiros passos na construção do saber.

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim”.

(Chico Xavier)

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Modelo geoquímico (Box model) representativo do comportamento de metais em estuários (Oliveira e Marins, este trabalho).....	37
Figura 2.2 -	Comportamento conservativo e não conservativo de metais em estuários. Linha de diluição teórica (LDT) indica a diluição ideal de um metal-traço dissolvido em função do gradiente de salinidades. Linhas tracejadas indicam os efeitos de adição ou remoção de metais na mistura de águas doces e marinhas em um estuário (Church e Scudlark, 1998 apud Dos Anjos, 2006).....	39
Figura 2.3 -	Demonstração da interação eletrostática como processo de troca de íons (Yong et al., 1996 apud Teixeira, 2008).....	44
Figura 3.1 -	Vegetação típica de Mangue na bacia inferior do rio Jaguaribe, região Nordeste do Brasil. (Fotos: Laboratório de Biogeoquímica Costeira).....	61
Figura 3.2 -	Imagens da pluma estuarina do rio Jaguaribe, ressaltando a entrada de água estuarina na Plataforma Continental Nordeste do Brasil para o período amostrado no ano de 2009. (Fotos: Laboratório de Biogeoquímica Costeira).....	62
Figura 4.1 -	Mapa de localização da área de estudo compreendendo as estações amostrais desde os solos da bacia inferior do rio Jaguaribe até região costeira, NE, Brasil.....	66
Figura 4.2 -	Cobertura dos solos na bacia inferior do rio Jaguaribe. a- pasto; b- Caatinga; c – plantação de cajueiro; d - plantação de carnaúba ; e – vegetação de duna e f – Mata de Tabuleiro.....	67
Figura 4.3 -	Imagens do rio Jaguaribe, enfatizando a cobertura de mangue à margem esquerda e a ocupação populacional à margem direita (Fotos: Laboratório de Biogeoquímica Costeira).....	68
Figura 5.1 -	Correlação entre CTC e MO dos solos do baixo Jaguaribe.....	86
Figura 5.2 -	Análise de agrupamento aplicada aos dados de metais e às características do solo.....	92
Figura 5.3 -	Análise de agrupamento aplicada aos dados de metais e às características do solo na fração fina mm.....	96
Figura 5.4 -	Parâmetros físico-químicos que caracterizam a hidroquímica do estuário interno e da Pluma estuarina do rio Jaguaribe.....	98

Figura 5.5 -	Distribuição dos teores de metais-traços nos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.....	104
Figura 5.6 -	Análise de agrupamento aplicada aos dados de metais e matéria orgânica em sedimentos do estuário superior e médio do rio Jaguaribe.....	109
Figura 5.7 -	Análise de agrupamento aplicada aos dados de metais e matéria orgânica em sedimentos do da pluma estuarina.....	109
Figura 5.8 -	Distribuição de cobre, em percentagem, nas frações do solo e dos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.....	115
Figura 5.9 -	Distribuição de Zn, em percentagem, nas frações do solo e dos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.....	116
Figura 5.10 -	Distribuição de Cr, em percentagem, nas frações do solo e dos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.....	117
Figura 5.11 -	Distribuição de chumbo, em percentagem, nas frações do solo e dos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.....	118
Figura 5.12	Distribuição de níquel, em percentagem, nas frações do solo e dos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.....	119
Figura 5.13 -	Distribuição de ferro, em percentagem, nas frações do solo e dos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.....	120
Figura 5.14 -	Distribuição de manganês, em percentagem, nas frações do solo e dos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.....	121
Figura 5.15 -	Média dos fatores de enriquecimento dos metais-traços nas três interfaces.....	125
Figura 5.16 -	Figura 5.16 - Enriquecimento dos metais em relação ao Al entre as três interfaces.....	127

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Elementos traços mais comuns nas rochas (ALLOWAY, 1995).....	28
Tabela 2.2 -	Concentrações de base de metais-traços em solos em mg.kg <sup>-1</sup> no Brasil e no mundo.....	29
Tabela 2.3 -	Média das concentrações dos elementos-traço em área urbanizada e não urbanizada em Ancara. Adaptado de Yay et al., 2008.....	32
Tabela 2.4 -	Concentração de metais-traços em Alicante e comparação com outros trabalhos. Adaptado de Micó et al., 2007 (em mg.kg <sup>-1</sup> ).....	33
Tabela 2.5 -	Percentual da contribuição das fontes naturais e antrópicas de metais-traços para a bacia inferior do rio Jaguaribe. (adaptado de Lacerda et al., 2004).....	34
Tabela 2.6 -	Adsorção de metais em óxidos.....	45
Tabela 2.7 -	Fração solúvel-trocável.....	53
Tabela 2.8 -	Fração ligada a carbonato.....	58
Tabela 2.9 -	Fração ligada a óxidos.....	53
Tabela 2.10 -	Fração ligada à matéria orgânica.....	54
Tabela 2.11 -	Fração residual.....	54
Tabela 4.1 -	Tipo de solo e o correspondente uso do solo na área de amostragem.....	64
Tabela 4.2 -	Condições operacionais do ICP-MS.....	69
Tabela 4.3 -	Parâmetros instrumentais do AAS.....	70
Tabela 4.4 -	Parâmetros utilizados na programação do forno digestor de micro-ondas para digestão parcial das amostras de solo e de sedimento, para quantificação dos metais.....	74
Tabela 5.1 -	Distribuição granulométrica das amostras de solo da bacia inferior do rio Jaguaribe.....	82
Tabela 5.2 -	Características químicas dos solos da bacia inferior do rio Jaguaribe.....	83
Tabela 5.3 -	Resultados da abertura do padrão de referência NIST 1646A e limites de detecção dos métodos de quantificação por ICP-MS e AAS.....	87

Tabela 5.4 -	Média e desvio padrão das concentrações dos metais nos solos da Bacia inferior do Rio Jaguaribe (n=2).....	88
Tabela 5.5	Teores de metais-traços em solos de diferentes regiões do Brasil.....	90
Tabela 5.6 -	Matriz de correlação para todos os metais nas amostras de solo (n = 25, correlações em negrito são significantes a $p < 0,05$ ).....	91
Tabela 5.7 -	Média e desvio padrão dos metais e da matéria orgânica na fração < 0,06 mm dos solos da bacia inferior do rio Jaguaribe (n=2).....	95
Tabela 5.8 -	Matriz de correlação para todos os metais nas amostras de solo na fração fina (n = 23, correlações em negrito são significantes a $p < 0,05$ ).....	96
Tabela 5.9 -	Teores de matéria orgânica ao longo do estuário do rio Jaguaribe.....	99
Tabela 5.10 -	Distribuição granulométrica das amostras de sedimento estuarino e da pluma estuarina.....	101
Tabela 5.11 -	Média e desvio padrão das concentrações dos metais e da matéria orgânica no sedimento do estuário superior e médio e da Pluma estuarina do rio Jaguaribe.(n = 2).....	103
Tabela 5.12 -	Matriz de correlação para todos os metais e matéria orgânica nas amostras de sedimento do estuário médio e superior do rio Jaguaribe (n = 18, correlações em negrito são significantes a $p < 0,05$ ).....	108
Tabela 5.13 -	Matriz de correlação para todos os metais e matéria orgânica nas amostras de sedimento da pluma estuarina do rio Jaguaribe (n = 14, correlações em negrito são significantes a $p < 0,05$ ).....	108
Tabela 5.14	Recuperação da digestão total do MRC com $\text{HNO}_3$ + HCl 1:3.....	111
Tabela 5.15 -	Recuperação da extração sequencial nos solos.....	112
Tabela 5.16 -	Recuperação da extração sequencial nos sedimentos do estuário superior e médio.....	112
Tabela 5.17 -	Recuperação da extração sequencial nos sedimentos da pluma	

	estuarina.....	112
Tabela 5.18 -	Concentrações dos metais em $\mu\text{g.g}^{-1}$ nas frações geoquímicas, e percentuais extraídos em relação à soma das frações entre parênteses.....	114
Tabela 5.19 -	Fator de enriquecimento dos metais-traços nos solos da bacia inferior do rio Jaguaribe (fração < 0,063mm).....	123
Tabela 5.20 -	Fator de enriquecimento dos metais-traços em sedimento do estuário interno e da pluma estuarina do rio Jaguaribe (fração < 0,063mm).....	124
Tabela 5.21 -	Porcentagem de amostras com FE dos metais-traços > 1,5 em cada interface.....	126

## RESUMO

A magnitude do aporte de metais para o ambiente marinho depende dos níveis em que esses metais se encontram nas águas dos rios e dos processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos estuários e em sua bacia de drenagem. Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivo principal verificar o controle dos parâmetros geoquímicos sob a dinâmica dos metais-traços nos solos da bacia inferior e no estuário do rio Jaguaribe (CE) para uma avaliação da capacidade de retenção ou não destes metais nesta região do semiárido do Nordeste brasileiro. Para tanto, foram realizadas amostragens de solos superficiais da bacia inferior do rio Jaguaribe e de sedimento superficial do estuário e da pluma estuarina do rio Jaguaribe. Em laboratório, as amostras foram secas a 60 °C, maceradas e fracionadas para determinação do teor de finos. Para caracterização dos solos, foram determinados a CTC, pH, percentagem de saturação por bases e matéria orgânica lábil(MO), pelo método da Embrapa, e teor de metais (por AAS ou ICP-MS) nas frações granulométricas <2 mm e <0,063 mm (fina). Nos sedimentos, foram determinados o teor de finos, matéria orgânica e teor de metais na fração fina, utilizando as mesmas técnicas. Os solos do baixo Jaguaribe foram classificados como moderadamente ácidos, de textura predominantemente arenosa e baixo teor de matéria orgânica. O baixo teor de MO foi suficiente para promover alta CTC nos solos. Correlações estatísticas mostraram forte associação entre os metais-traços, sugerindo que estes se originam de mesma fonte e alta correlação de metais-traços com oxi-hidróxidos de Fe e Al indicou a importância dessa partição na retenção de metais-traços nos solos. Os teores de metais nos sedimentos do estuário superior e médio e na pluma estuarina foram maiores que os dos solos, sugerindo enriquecimento autóctone. A geoquímica dos metais-traços foi diferenciada entre os solos e sedimentos, mostrando maior associação desses metais com a matéria orgânica em sedimentos. Os fatores de enriquecimento dos metais seguiram a ordem: Pb>Zn>Cr>Cu>Ni. Os maiores teores e enriquecimento de metais-traços ocorreram em sedimentos da pluma estuarina, caracterizando o estuário como baixo retentor dos metais-traços Cu, Pb, Zn, Ni e Cr para o período estudado. Apesar disso, o enriquecimento mostra ser de origem natural nas três interfaces.

Palavras chave: Geoquímica de metais-traços. Estuário. Baixo Jaguaribe. Solo.

## ABSTRACT

The extent of metal inputs to the marine environment depends on the levels these metals found in river water and the physical, chemical and biological processes which occur in estuaries and in river drainage basins. Thus, the purpose of this study is to verify the control of geochemical parameters in the dynamics of trace-metals in the soils of the lower basin and estuary of the Jaguaribe river (CE) for an assessment of metal retention capacity in the semi-arid northeastern coast of Ceara, Brazil. For this purpose, surface soil and estuarine (upper, medium and plume) surface sediments samples were collected in the lower basin of the Jaguaribe river. Soil and sediment samples were dried at 60° C, grinded and sieved through a 0,063 mm sieve to determine fine content. The physical and chemical properties selected to characterize the soil samples are: CEC, pH, percentage of bases and, organic matter (OM), following Embrapa protocols, and metal contents (by FAAS or ICP-MS) in grain size < 2 mm and <0,063 mm (fine). In sediments were determined fine content, organic matter and metal content, by the same techniques. The soils of the lower Jaguaribe were classified as slightly acid, predominately sandy and low organic matter content. The low OM content was enough to provide High CEC. Statistical correlations showed high association between the trace metals, suggesting a common source and direct associations of trace-metal and Fe and Al, suggesting the importance of Fe and Al oxy-hydroxides on metal retention in soil. The metal contents in estuarine sediments were higher than in soils, indicating autochthonous enrichment. The trace metal geochemistry in soils and sediments was different showing a greater association between metals and organic matter. Enrichment factors (EF) were higher for Pb, Zn, Cr, Cu and Ni, respectively. EF indicated natural enrichment in soils and sediments and higher metal contents obtained in the estuarine plume, characterizes the estuary such as low metal retainer.

Key words: Trace metals geochemistry. Estuary. Low Jaguaribe. Soil

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
<b>1.1 RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....</b>	<b>19</b>
<b>1.2 HIPÓTESE E OBJETIVOS.....</b>	<b>23</b>
<b>1.2.1 Hipótese.....</b>	<b>23</b>
<b>1.2.2 Objetivos.....</b>	<b>23</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>25</b>
<b>2.1 METAIS-TRAÇOS NO SOLO.....</b>	<b>25</b>
<b>2.1.1 Fontes naturais.....</b>	<b>25</b>
<b>2.1.2</b>	<b><i>Emissões</i> 31</b>
<b><i>antrópicas.....</i></b>	
<b>2.2 METAIS EM AMBIENTE SEDIMENTAR ESTUARINO.....</b>	<b>34</b>
<b>2.3 PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS EM SOLOS E SEDIMENTOS.....</b>	<b>41</b>
<b>2.3.1</b>	<b>42</b>
<b><i>Adsorção/desorção.....</i></b>	
<b>2.3.2</b>	<b><i>Precipitação</i> – 45</b>
<b><i>dissolução.....</i></b>	
<b>2.3.3</b>	<b>46</b>
<b><i>Complexação.....</i></b>	
<b>2.4 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS-TRAÇOS EM SOLOS E SEDIMENTOS .....</b>	<b>47</b>
<b>3 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....</b>	<b>55</b>
<b>3.1 CARACTERIZAÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JAGUARIBE.....</b>	<b>55</b>
<b>3.2 BIOMASSA DA CAATINGA.....</b>	<b>58</b>
<b>3.3 VEGETAÇÃO DE MANGUE.....</b>	<b>59</b>
<b>3.4 CARACTERIZAÇÃO DA PLUMA ESTUARINA.....</b>	<b>61</b>
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>63</b>
<b>4.1 AMOSTRAGEM DE SOLOS E SEDIMENTOS.....</b>	<b>63</b>
<b>4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES.....</b>	<b>68</b>
<b>4.3 INSTRUMENTAÇÃO.....</b>	<b>69</b>
<b>4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS DO BAIXO JAGUARIBE.....</b>	<b>70</b>

<b>4.4.1</b>	<b>Processamento</b>	<b>das</b>	<b>70</b>
<b>amostras.....</b>			
<b>4.4.2</b>	<b>Análise granulométrica dos solos.....</b>		<b>71</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Determinação do pH, CTC e V% dos solos.....</b>		<b>71</b>
<b>4.4.4.</b>	<b>Determinação da matéria orgânica disponível dos solos (MO).....</b>		<b>73</b>
<b>4.4.5.</b>	<b>Determinação dos metais nos solos.....</b>		<b>73</b>
<b>4.4.5.1</b>	<b>Digestão</b>	<b>das</b>	<b>73</b>
<b>amostras.....</b>			
<b>4.4.5.2</b>	<b>Recuperação das medidas de metais.....</b>		<b>74</b>
<b>4.4.5.3</b>	<b>Quantificação</b>	<b>dos</b>	<b>metais</b>
	<b>solos.....</b>	<b>em</b>	<b>74</b>
<b>4.4.6</b>	<b>Tratamento estatístico</b>	<b>das</b>	<b>variáveis</b>
	<b>solos.....</b>	<b>dos</b>	<b>75</b>
<b>4.4.7</b>	<b>Determinação dos metais e da matéria orgânica disponível na fração fina do solo (MO).....</b>		<b>75</b>
<b>4.4.8</b>	<b>Tratamento estatístico na fração fina dos solos.....</b>		<b>75</b>
<b>4.5</b>	<b>DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISPONÍVEL E VARIÁVEIS HIDROQUÍMICAS AO LONGO DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE.....</b>		<b>76</b>
<b>4.6</b>	<b>ANÁLISE GRANULOMÉTRICA NOS SEDIMENTOS ESTUARINOS.....</b>		<b>76</b>
<b>4.7</b>	<b>DETERMINAÇÃO DOS METAIS NOS SEDIMENTOS AO LONGO DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE.....</b>		<b>76</b>
<b>4.8</b>	<b>COMPARAÇÃO ENTRE A PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS AO LONGO DA BACIA INFERIOR DO RIO JAGUARIBE.....</b>		<b>77</b>
<b>4.9</b>	<b>FATOR DE ENRIQUECIMENTO DOS METAIS-TRAÇOS.....</b>		<b>80</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>		<b>81</b>
<b>5.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS DO BAIXO JAGUARIBE.....</b>		<b>81</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Análise granulométrica.....</b>		<b>81</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Valores de pH, CTC e V% dos solos.....</b>		<b>82</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Teor</b>	<b>de</b>	<b>matéria orgânica</b>
	<b>(MO).....</b>		<b>85</b>
<b>5.1.4</b>	<b>Recuperação</b>	<b>das</b>	<b>medidas</b>
	<b>metais.....</b>	<b>de</b>	<b>86</b>
<b>5.1.5</b>	<b>Teores de metais nos solos.....</b>		<b>87</b>

<b>5.1.6 Avaliação estatística das variáveis dos solos do Baixo Jaguaribe.....</b>	<b>91</b>
<b>5.1.7 Teores dos metais e da matéria orgânica disponível na fração fina dos solos.....</b>	<b>94</b>
<b>5.1.8 Avaliação estatística das variáveis dos solos na fração fina.....</b>	<b>96</b>
<b>5.2 TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA E VARIÁVEIS HIDROQUÍMICAS AO LONGO DO ESTUÁRIO DO JAGUARIBE.....</b>	<b>97</b>
<b>5.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA NOS SEDIMENTOS ESTUARINOS.....</b>	<b>100</b>
<b>5.4 TEORES DE METAIS NOS SEDIMENTOS AO LONGO DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE.....</b>	<b>102</b>
<b>5.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DAS VARIÁVEIS DOS SEDIMENTOS AO LONGO DO ESTUÁRIO DO BAIXO JAGUARIBE.....</b>	<b>107</b>
<b>5.6 COMPARAÇÃO ENTRE A PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS AO LONGO DA BACIA INFERIOR DO RIO JAGUARIBE.....</b>	<b>111</b>
<b>5.7 FATOR DE ENRIQUECIMENTO DOS METAIS-TRAÇOS.....</b>	<b>123</b>
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>128</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>130</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

O gerenciamento costeiro dos estados litorâneos tem sido fundamental para o uso sustentado de seus recursos e serviços. Entretanto, ainda não são plenamente abordados, na esfera deste modelo de gestão, aquelas alterações e impactos ambientais causados na zona costeira por atividades antrópicas localizadas em bacias de drenagem fora do litoral. Dentre os principais vetores de impactos ambientais causados por essas atividades estão as mudanças na quantidade e qualidade dos fluxos continentais de água, sedimentos e seus constituintes químicos para o oceano através dos rios. Os rios representam a principal ligação entre o continente e o mar na maioria dos ciclos biogeoquímicos; sustentam a produtividade das águas costeiras através do aporte de nutrientes essenciais e suportam a biodiversidade dos sistemas aquáticos estuarinos e costeiros. Por outro lado, os rios são também a principal via de contaminação de áreas costeiras e estuarinas por poluentes gerados no continente (LACERDA, 2009).

O processo de contaminação, iniciado concomitantemente às primeiras atividades antrópicas sobre o ambiente, teve um crescimento expressivo com o surgimento da indústria e conseqüente aumento no consumo de energia e matéria prima. O impacto gerado, tanto pela exploração dos recursos naturais quanto pela descarga de resíduos para o ambiente, começou a superar, em muitas regiões, a resiliência do ambiente. A construção deste cenário motivou a preocupação de diversos setores da sociedade, que reconheceram a necessidade de ações para mitigar estes impactos (BIOND, 2010).

Sob esse aspecto, existe uma preocupação global com a preservação dos recursos naturais e os possíveis efeitos nocivos que resultam na contaminação do solo, sedimento e água (CARNEIRO *et al.*, 2002; MATOS *et al.*, 2001). A preocupação com a conservação da qualidade da água e dos seus mananciais tornou-se ainda maior nos últimos anos e a procura de mecanismos eficazes capazes de reduzir os impactos ambientais nesses sistemas tem sido considerada como uma das prioridades de pesquisa desse século (COTTA *et al.*, 2006).

De acordo com a Norma Brasileira ABNT 10.703 (1989),

Contaminação é a introdução no meio ambiente (ar, água, solo) ou em alimentos, de organismos patogênicos, substâncias tóxicas ou radioativas, em concentrações nocivas ao homem, ou outros elementos que podem afetar a sua saúde. Poluição, segundo a mesma citada, é a degradação da qualidade ambiental, resultante de atividades humanas que, direta ou indiretamente, prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população, criando condições adversas às atividades sociais e econômicas, ou que afetem desfavoravelmente a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente, e lancem matérias ou energias em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

A denominação metais pesados, para elementos que possuem densidade superior a  $6 \text{ g cm}^{-3}$  ou raio atômico maior que  $20 \text{ \AA}$ , é mais antiga e muito abrangente (ALLOWAY, 1995). Em decorrência da abrangência do termo metais pesados, o termo metais-traços é, preferencialmente, citado em diversas publicações, não diferente, esse será o termo empregado nesse trabalho. Metais-traços são definidos como elementos que estão presentes em baixas concentrações ( $\leq 1 \mu\text{g g}^{-1}$ ) no ambiente ou em organismos vivos, e por estarem sempre presentes em baixas concentrações, os organismos não evoluíram com mecanismos eficientes para conviverem com altas concentrações desses elementos.

Metais-traços estão entre os contaminantes ambientais mais comuns e seu comportamento em diversos compartimentos merece destaque, permanecendo por

longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos, e, portanto representam ameaça potencial à biodiversidade, bem como aos ecossistemas (COTTA *et al.*, 2006). Além disso, nos ecossistemas aquáticos, esses elementos podem sofrer transformações químicas que os tornam ainda mais nocivos ao ambiente. Elevadas concentrações de Cd, Hg, Pb, Sn e semi-metais, como As, por exemplo, poderão produzir efeitos nocivos sobre os próprios organismos aquáticos ou seus predadores, uma vez que estes são biomagnificados na cadeia trófica (SOLOMONS; FÖRSTNER, 1984).

O ambiente aquático, por exemplo, está exposto a processos de contaminação por elementos-traço através do intemperismo de rochas e da erosão de solos ricos nestes elementos. Contudo, as atividades antrópicas figuram no rol das mais importantes entradas de elementos traços tóxicos em águas, sedimentos e biota. São estas: as atividades industriais, atividades de mineração, efluentes domésticos, águas superficiais provenientes de áreas cultivadas com adubos químicos e, principalmente, daquelas onde são usados defensivos agrícolas (ZHENLI *et al.*, 2005; LACERDA; MARINS, 2006).

A liberação de metais retidos em solos e sedimentos está diretamente relacionada às formas físico-químicas de retenção, que por sua vez é controlada por reações químicas e processos físicos que dependem do pH, da capacidade de troca catiônica, do teor de matéria orgânica e carbonatos, bem como da constituição mineralógica do solo (PLASSARDS *et al.*, 2000; ALLEONI *et al.*, 2005; MATOS *et al.*, 2001; LACERDA; SOLOMONS, 1998). Dependendo destas condições os metais podem permanecer estocados por longos períodos ou serem remobilizados, podendo atingir novas águas superficiais, e assim serem transportados até o oceano. Ou seja, sob determinadas condições ambientais, solos e sedimentos podem liberar espécies contaminantes estocadas anteriormente (LIMA; LESSA, 2001; JESUS *et al.*, 2004).

Os sistemas estuarinos são reconhecidos por apresentar grande capacidade de depuração e pelo papel crucial que desempenham ao nível da sustentabilidade ecológica, através dos complexos processos físicos e biogeoquímicos que ocorrem e que proporcionam elevada produtividade biológica em decorrência do enriquecimento de nutrientes devido a lixiviação e ao intemperismo do solo e ação

antrópica. Os estuários agem como um filtro biogeoquímico reciclando nutrientes e outras substâncias que chegam até ele em concentrações elevadas, antes de transferi-las ou exportá-las para a zona marinha (CHESTER, 1993). A grande produtividade biológica na coluna de água e nos sedimentos está intimamente ligada aos elevados tempos de residência dos nutrientes recebidos do continente e da sua capacidade para reciclá-los e reutilizá-los.

Os estuários tropicais estão entre os ambientes menos estudados quanto aos ciclos biogeoquímicos e o risco de eutrofização. Na maioria desses estuários o fluxo de água doce e a estratificação salina são fundamentais para a dinâmica estuarina. As diferenças dos estuários tropicais para os de zonas temperadas estão na adaptação e variabilidade de forças físicas, associadas à descarga de nutrientes predominantemente de variações sazonais na descarga fluvial. A vazão dos rios do semi-árido, por exemplo depende do volume de chuvas, porém o aumento populacional e a necessidade de água no semi-árido e seu entorno levam ao represamento das bacias em grandes reservatórios que alteram os fluxos a jusante, contribuindo para que açudes sejam o principal controlador dessa vazão em algumas regiões. No caso do estuário do rio Jaguaribe, a grande amplitude das marés e o suave gradiente de altitude das bacias costeiras do rio o tornam muito sensíveis a variações do nível do mar e a mudanças no fluxo fluvial, geralmente aumentando a intrusão salina no continente.

Assim, a magnitude do aporte de metais para o ambiente marinho depende dos níveis em que esses metais se encontram nas águas dos rios e dos processos físicos, químicos e biológicos que acontecem nos estuários, visto que as formas nas quais os metais-traços se encontram neste ambiente podem sofrer alterações decorrentes da hidrodinâmica e geoquímica estuarina e serem ou não retidos nos sedimentos estuarinos (LACERDA; SOLOMONS, 1998).

A concentração total de metais no solo e no sedimento pode não refletir sua disponibilidade aos processos de remobilização e à incorporação biológica. A partição dos mesmos em frações geoquímicas específicas é uma importante ferramenta para investigar a mobilidade de metais em matrizes complexas como solo e sedimento (LOPES-MOSQUERA *et al.*, 2000).

Diante do exposto, a determinação das concentrações de metais-traços acumulada em solos e sedimentos da região estuarina, bem como a partição geoquímica destes elementos podem caracterizar as fontes e/ou mecanismos de imobilização desses elementos ou disponibilidade para a zona costeira e oceanos.

## **1.2 HIPÓTESE E OBJETIVOS**

### **1.2.1 Hipótese**

A maior parte dos estuários tropicais são potenciais retentores de metais-traços oriundo de fonte terrígena, funcionando como filtro geoquímico desses elementos em seu percurso para o mar. Contudo tem-se observado que os estuários do semi-árido possuem baixa capacidade de retenção dos metais-traços diferente do que ocorre em outras regiões do mundo durante eventos extremos de alta pluviosidade.

### **1.2.2 Objetivos**

#### **Geral**

O objetivo principal deste estudo é verificar o controle dos parâmetros geoquímicos sob a dinâmica dos metais-traços nos solos da bacia inferior e no estuário do rio Jaguaribe (CE). A interpretação geoquímica dos dados obtidos permitirá uma avaliação da capacidade de retenção ou não destes metais em região do semi-árido do Nordeste brasileiro.

#### ***Específicos***

*i.* Caracterizar os solos da bacia inferior do rio Jaguaribe em relação aos teores de metais e frações geoquímicas que dominam o comportamento dos metais;

*ii.* Qualificar o aporte de metais (Al, Fe, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) para a região costeira do Litoral leste do Ceará, através da avaliação comparativa da distribuição

geoquímica dos metais, considerando a bacia de drenagem inferior do rio Jaguaribe e região costeira adjacente, ou seja, através do gradiente solo/sedimento flúvio – estuarino – oceânico.

*iii.* Quantificar a partição geoquímica dos metais-traços nos sedimentos superficiais estuarinos, a fim de prognosticar processos geoquímicos de mobilização e ou retenção que possam alterar a contribuição do estuário em estudo para a região costeira adjacente.

# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 METAIS-TRAÇOS NO SOLO

### 2.1.1 Fontes naturais

Os solos são o produto do desequilíbrio termodinâmico sofrido pela rocha matriz, quando esta encontra condições diferenciadas de temperatura e pressão na interface litosfera-atmosfera, propiciando transformações químicas e físicas pela ação conjunta do clima e da biosfera, em função do tempo e do relevo, resultando em um material heterogêneo de fases distintas constituídas de minerais primários e secundários, ar, solução aquosa e matéria orgânica. Assim, a composição mineralógica do solo é fruto do intemperismo químico e físico sofrido pela rocha matriz.

O solo assume papel importante na biosfera, na medida em que participa do controle natural do transporte de elementos químicos e substâncias para atmosfera, hidrosfera e biota. O equilíbrio desses elementos com as fases distintas do solo é fundamental para manutenção de suas funções ecológicas.

Os elementos maiores (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P) constituem 99% da composição da crosta terrestre. Já os elementos traços contribuem com apenas 1% da composição dos minerais primários das rocha ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo, portanto, excelentes indicadores da variabilidade natural da composição dos solos. Os teores naturais de metais-traços no solo estão relacionados à sua matriz mineralógica e à suscetibilidade dos minerais aos agentes do intemperismo. Sob a ação do intemperismo, novas relações de equilíbrio são

estabelecidas para os minerais de origem geológica sob novas condições ambientais. Essas novas condições, caracterizadas pela abundância de oxigênio e água, baixas pressões e temperaturas, fazem com que os materiais geológicos (rochas e minerais) sofram o impacto destrutivo da ação intempérica, estabelecendo novas relações de equilíbrio com o ambiente. Dessa forma os metais são liberados na solução do solo e se redistribuem entre seus constituintes.

O processo de intemperismo pode se caracterizar pela alteração mecânica das rochas e minerais, como resultado de um *stress* provocado por forças internas ou externas, promovendo um desagregamento do material rochoso. Esse tipo de alteração em que são mantidas a identidade e composição original da rocha é classificada como intemperismo físico. Por outro lado, a ação do intemperismo pode promover modificação química e mineralógica do material, resultando em minerais mais estáveis, sob novas condições ambientais. Nesse caso trata-se de intemperismo químico, ou físico-químico porque depende do transporte do material originado de alterações mecânicas para um ambiente com condições de temperatura e pressão diferenciadas, bem como da vazão e qualidade da água de infiltração e sua interação com os minerais. Em solos saturados, onde a quantidade de água da chuva se torna maior que a capacidade de absorção do solo, a infiltração pode dar espaço à percolação.

Em regiões tropicais predomina o intemperismo químico, que é acelerado pela ação das altas temperaturas, e a hidrólise ácida é um dos principais processos intempéricos responsáveis pela alteração química dos minerais de solos tropicais. O resultado são solos bem desenvolvidos, em cuja fração argila predominam minerais secundários, principalmente minerais de argila do tipo 1:1 (grupo da caulinita) e óxidos de ferro e alumínio, considerados como produtos finais do intemperismo químico e altamente resistentes à dissolução. Porém em solos do semi-árido, o intemperismo químico é menos intenso, em decorrência da baixa pluviosidade e da alta evaporação.

Solos mais jovens apresentam, em geral, teores mais elevados de metais-traços que solos submetidos ao intenso intemperismo tropical e a um longo período de desenvolvimento, com ciclos de erosão e redeposição.

Efeitos diretos de remoção pelas plantas, lixiviação, escoamento superficial e erosão são os possíveis caminhos da redistribuição de metais no ambiente. A redistribuição lateral e/ou vertical dos metais ocorre juntamente com os processos de intemperismo e solubilização de minerais primários durante a evolução da paisagem, podendo assim explicar as concentrações elevadas nos pedoambientes associados às zonas geológicas ricas em metais (BRUAND, 2002). Essa redistribuição ocorre na forma física ou química (CORNUS *et al.*, 2005), e é principalmente influenciado pela hidrologia, pelo regime de chuvas e sua distribuição, pelo escoamento do solo, pela evaporação, pelas características do solo e vegetação e pela declividade do terreno.

Quanto à redistribuição física dos metais, o tamanho, formato, densidade dos grãos do solo e sua natureza geoquímica são os principais fatores envolvidos. Já para a redistribuição química, considera-se que a mobilidade e a capacidade de retenção dos metais estão associadas aos parâmetros controladores destes processos e são fatores preponderantes. Estes parâmetros são variáveis físico-químicas tais como pH, capacidade de troca catiônica, teor de argilas, mineralogia, teor de matéria orgânica e outros que variam de acordo com o tipo de solo.

A incorporação de metais na rede cristalina de rochas ígneas (Tabela 2.1) ocorre por substituição isomórfica, sendo o processo facilitado quando há semelhança entre os raios atômicos dos metais envolvidos. Em contra partida, em rochas sedimentares os metais são incorporados, principalmente, por processos de adsorção, transporte e precipitação nos sedimentos. Como consequência, os teores de metais em rochas sedimentares de estrutura mais fina são mais elevados, em comparação aos teores apresentados por rochas de textura mais grosseira.

A concentração natural de elementos químicos na crosta terrestre é comumente referida pelos geoquímicos como nível de base, e este valor, ou faixa de valores é função da natureza do material, isto é, das rochas primárias e secundárias da geologia regional (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). Portanto, para o monitoramento de áreas potencialmente contaminadas ou para avaliação dos processos naturais geoquímicos, faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais dos metais e de sua variabilidade natural. Todavia, a dificuldade que se encontra é o fato de o planeta como um todo já ter sido afetado por atividades

humanas em graus diferenciados. Assim concentrações naturais de superfície referem-se a áreas onde o impacto antrópico é mínimo ou inexistente.

**Tabela 2.1 - Elementos traços mais comuns nas rochas primárias**

<b>Mineral</b>	<b>Elementos traço constituintes</b>
Olivina	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo
Hornblenda	Ni, Co, Mn, Sc, Li, V, Zn, Cu, Ga
Augita	Ni, Co, Mn, Sc, Li, V, Zn, Pb, Cu, Ga
Biotita	Rb, Ba, Ni, Co, Sc, Li, Mn, V, Zn Cu, Ga
Apatita	Terras raras, Pb, Sr
Anorthita	Sr, Cu, Ga, Mn
Andesina	Sr, Cu, Ga, Mn
Oligoclase	Cu, Ga
Albita	Cu, Ga
Garnet	Mn, Cr, Ga
Othoclase	Rb, Ba, Sr, Cu, Ga
Muscovita	F, Rb, Ba, Sr, Cu, Ga, V
Titanita	Terras raras, V, Sn
Ilmenita	Co, Ni, Cr, V
Magnetita	Zn, Co, Ni, Cr, V
Turmalina	Li, F, Ga
Zircônio	Hf, U
Quartzo	-

Fonte: **ALLOWAY, 1995**

As concentrações de base de metais em solos de várias regiões do Brasil e do mundo podem ser vistas na Tabela 2.2.

No Brasil, predominam os Latossolos, que apresentam relevo suave, grande profundidade, alta permeabilidade e baixa capacidade de troca catiônica (CTC). Nesses solos predominam a fração argila com baixa atividade e a formação de óxidos de ferro e de alumínio e caulinita. Estas combinações químicas, juntamente com a matéria orgânica, alta permeabilidade e aeração conferem ao Latossolo uma estrutura fina, muito estável.

A alta variabilidade dos teores de metais nestes solos exemplifica que não só a matriz mineral, como também os processos intempéricos podem interferir na composição dos elementos traços nos solos. Essa interferência é evidenciada nos trabalhos de Fadigas *et al.* (2006) onde teores maiores para Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Zn e Pb foram encontrados em Latossolos, Nitossolos, Argissolos derivados de basalto e em Latossolos distróficos, Argissolos, Luvisolos e Cambissolos originados de

basalto, migmatita, biotita, gnaiss e xisto provenientes da formação do rio Solimões. Por outro lado, os mesmos solos de origem sedimentar apresentaram menores teores de metais. Campos *et al.* (2003) também evidenciaram diferença na composição de metais-traços em Latossolos brasileiros, originados de diferentes rochas e sob diferentes condições intempéricas.

**Tabela 2.2** - Concentrações de base de metais-traços em solos, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , no Brasil e no mundo.

	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Fonte</b>
<b>Dinamarca</b> (Cambisol, Luvisol, Podzólico e Regossol)	0,0 a 0,3	5,5 a 7,8	13,4 a 40,1	7,7 a 16,9	1,5 a 7,5	Andersen <i>et al.</i> , 2002
<b>China</b>	0,1	22	< 3	13	35	Znenli <i>et al.</i> , 2005
<b>Holanda</b>	0,0 a 0,1	1,9 a 12,6	11,7 a 31,2	8,2 a 9,3	1,0 a 2,1	Andersen <i>et al.</i> , 2002
<b>Brasil</b>	0,4 a 1,0	3,0 a 238	12,0 a 96	10,0 a 49	3,0 a 45	Campos <i>et al.</i> , 2003
<b>Brasil</b> (Latosol, Nitossol e Cambissol)	0,3 a 1,0	2,0 a 119	6,0 a 79	3,0 a 40	5,0 a 35	Fadigas <i>et al.</i> , 2006
<b>Brasil</b> (Argissol, Latossol, Planossol e Plintossol)	0,2 a 1,8	1,6 a 14,3	5,4 a 37,8	—	2,7 a 29,9	Fadigas <i>et al.</i> , 2002
<b>Brasil</b> (Latosol, Nitossol, Cambissol, Argissol, Organossol, Neossol, Chernossol, Gleissol, Plintossol e Vertissol)	ND a 1,3	0,1 a 34,7	11,9 a 30,7	9,5 a 23,2	0,0 a 44,3	Biond, 2010

Em um solo são encontradas três fases fundamentais: a sólida (formada por minerais e pela matéria orgânica), a líquida (solução do solo) e a gasosa (ar do solo). Segundo Atkins (1994), um colóide é um sistema de duas fases onde partículas menores que 5  $\mu\text{m}$  encontram-se dispersas em outra substância. Deste modo, os colóides do solo são formados pela interface existente entre a solução do solo e os constituintes da fase sólida do mesmo. Os principais componentes da fração dispersa coloidal do solo são os materiais orgânicos e os minerais secundários da fração argila (argilominerais expansivos e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio). Os minerais da fração silte entre 63 e 2  $\mu\text{m}$  também compõem a interface coloidal do sistema, mas pouco influenciam nos fenômenos adsorptivos do solo (RESENDE *et al.*, 2007a).

Dependendo da natureza do colóide, os grupos funcionais em suas superfícies determinam uma maior ou menor adsorção do metal, além das propriedades intrínsecas do elemento químico a ser adsorvido. Na matéria orgânica do solo, estes grupos são, principalmente, unidades funcionais carboxílicas e fenólicas que, geralmente, formam estruturas negativamente carregadas (RESENDE *et al.*, 2007). A complexação de metais pela matéria orgânica do solo, por exemplo, é a mais forte entre os metais de transição divalente. Dependendo das propriedades intrínsecas dos metais, estes também podem formar ligações covalentes ou eletrostáticas com os grupos funcionais de superfície dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e nas periferias das argilas silicatadas. Este fenômeno é muito importante em solos tropicais, onde a elevada quantidade de oxi-hidróxidos determina uma grande capacidade de retenção do metal. Nos argilominerais expansivos (argilas 2:1), os grupos funcionais podem ocorrer nos espaços entre as camadas octaédricas presentes em suas estruturas cristalinas.

Fator decisivo na dinâmica dos metais é a CTC de um solo. A CTC está intimamente ligada às concentrações dos íons trocáveis presentes na solução do solo e aos sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema. Uma elevada CTC proporciona uma maior retenção do metal no solo (RAIJ, 1969). A matéria orgânica, embora represente em média 5% dos componentes sólidos, é responsável por cerca de 30% a 65% da CTC dos solos minerais, e mais de 50% da CTC de solos arenosos e orgânicos (MATOS *et al.*; 1996).

O pH exerce também uma forte influência na dinâmica dos metais-traços nos solos (HONG *et al.*, 1993; HARTER, 1983). Em geral, ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de seis favorecem os processos de retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH dependentes (oxi-hidróxidos de ferro e alumínio).

### **2.1.2 Emissões antrópicas**

Além da contribuição da matriz mineral, os metais no solo podem também ser derivados de emissões antrópicas. Em áreas que sofrem pouco impacto de atividades antrópicas, e onde a origem dos solos é aluvial (formado do intemperismo das rochas regionais), a concentração de metais-traços no solo reflete a constituição mineral da rocha matriz. Contudo a concentração desses elementos pode ser superior aos valores de base, em decorrência dos processos acelerados de desenvolvimento industrial e urbano mundial e consequente lançamento de quantidades significativas de compostos indesejáveis ao meio ambiente. Esses compostos são oriundos, principalmente, do *runoff* urbano, da agricultura, que se utiliza de grandes quantidades de insumos, da pecuária e de alterações nos usos dos solos, geralmente levadas a cabo após a substituição da vegetação nativa (LACERDA *et al.*, 2004).

Nas grandes cidades industrializadas aparecem como principais causas da contaminação a queima de carvão mineral e petróleo, utilizados como fontes de energia para transporte e que promove a liberação de diversos metais (Hg, Pb, Cr, Zn, Tl, Ni, V, Cd) em forma de vapor ou adsorvido ao material particulado emitido para atmosfera (SANTI; SEVA FILHO, 2004; MILANEZ, 2007), bem como efluentes gasosos, líquidos e os resíduos sólidos industriais e urbanos.

No caso de efluentes, a contaminação ocorre de forma pontual havendo uma área de descarga onde a concentração do contaminante é maior, ocorrendo redução gradual na concentração à medida que se afasta do ponto de descarga. Assim, essas fontes são mais facilmente determinadas do que no caso das contaminações difusas, que se propagam por uma extensa área em baixas concentrações, como resultado da contribuição de fontes antrópicas de baixa intensidade ou intermitentes no tempo, como atividade agrícola e mineração. Além dessas, a atmosfera também pode contribuir de forma difusa para deposição de metais-traços em solos e se originam da deposição atmosférica (DAVIS *et al.*, 2001; SORME; LAGERKVIST, 2002). Por exemplo, o trabalho realizado por Yay *et al.* (2008), em Ancara (Turquia) indicou tendência no aumento das concentrações de Cd, Pb, Cr, Zn, Cu e Ni em

áreas urbanas, sugerindo que as diferenças observadas não são devido à geologia local (Tabela 2.3).

**Tabela 2.3** - Média das concentrações dos elementos traços em área urbanizada e não urbanizada em Ancara. Adaptado de YAY et al., 2008.

Elemento	Conc. média $\pm$ SD/ $\mu\text{g g}^{-1}$		Razão área urbanizada/não urbanizada
	área não urbanizada	área urbanizada	
Cd	1,2 $\pm$ 0,1	2,1 $\pm$ 1,5	1,9
Cr	87 $\pm$ 59	284 $\pm$ 405	3
Cu	36 $\pm$ 17	98 $\pm$ 76	3
Ni	71 $\pm$ 49	81 $\pm$ 49	1
Pb	51 $\pm$ 82	189 $\pm$ 54	4
Zn	65 $\pm$ 28	181 $\pm$ 138	3

É sabido que atividades de agricultura e pastagem também são responsáveis por liberar metais como, Zn e Cu, para o solo, e a disposição inadequada de esgotos domésticos também libera certas quantidades de Cu e Zn, além de Pb, Cd e outros, que podem ser retidos nos solos durante seu percurso em direção ao Rio (SILVA; VITTI, 2008; NICHOLSON *et al.*, 1999; SOTO-JIMÉNEZ *et al.*, 2003). Nas comunidades rurais, insumos agrícolas como pesticidas, calcários, fertilizantes minerais e orgânicos aparecem como as principais fontes de entrada de metais no solo. Campos *et al.* (2005) constataram presença de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em fosfatos naturais e solúveis. Este insumo é indicado como a principal fonte de introdução de Cd pelas atividades antrópicas (ALLOWAY, 1995).

Bacardit *et al.* (2012) realizaram um inventário das contribuições naturais e antrópicas de metais-traços em solos e sedimentos em três bacias hidrográficas de diferentes altitudes nos Pirineus na Europa Central: Légunabens, na França; Vidal d'Amunt e Plan, na Espanha. Foi observada tendência de aumento na concentração de Cu, Zn, Pb, Ni e Cd na superfície do solo e do sedimento, sugerindo contaminação recente desses metais. Os cálculos de contribuição antrópica mostraram deposição atmosférica média para solos e lagos, respectivamente de 1,4 e 0,7g m<sup>-2</sup> para Pb; 1,5 e 0,7 para Zn; 0,2 e 0,1g m<sup>-2</sup> para Ni ; 0,2 e 0,1 para Cu e 0,01 e 0,01g m<sup>-2</sup> para Cd. Entretanto, utilizando assinatura isotópica de Pb para distinguir entre as frações naturais e antrópicas de metais nos solos e sedimentos, os autores verificaram teores antrópicos três ordens de grandeza maiores que a

contribuição da deposição atmosférica anual sobre toda a área, indicando que a remobilização de metais-traços em solos e sedimentos pode ser uma fonte potencial de contaminação por metais acumulados ao longo do tempo.

Micó *et al.* (2007) determinaram a concentração de base para metais em solos de Alicante (Espanha), uma área agrícola representativa da região da Europa Mediterrânea, como base para identificar e avaliar processos de contaminação à nível regional. A Tabela 2.4 exibe o teor de metais encontrado para esses solos e uma comparação com outros trabalhos.

**Tabela 2.4** - Concentração de metais-traços em Alicante e comparação com outros trabalhos. Adaptado de MICÓ *et al.*, 2007 (em  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Metal	MICO <i>et al.</i> (2007)	BOLUDA <i>et al.</i> (1988)	ANDREU e GIMENO- GARCIA (1996)	FACCHINELLI <i>et al.</i> (2001)	MITSIUS <i>et al.</i> (2003)
Cd	0,3	—	0,6	—	0,1
Co	7,1	16	7	19	—
Cr	26,5	49	—	46	—
Cu	22,5	—	26	58	22,2
Ni	20,9	37	16	83	—
Pb	22,8	42	47	16	8,9
Zn	52,8	62	81	63	27

Alguns teores propostos, como concentrações de base de metais em solo (Tabela 2.2), chegam a ultrapassar os teores encontrados em área agrícola (Tabela 2.4). Esse fato evidencia mais uma vez que as concentrações de metais no solo estão fortemente associadas às contribuições de origem natural, por intemperismo de rochas e às variáveis que controlam a capacidade de retenção de metais-traços em solos. Assim, mesmo em áreas onde o impacto antropogênico é baixo ou inexistente, é possível que ocorra um enriquecimento natural dos metais, como consequência do aporte natural do intemperismo das rochas e da capacidade de retenção desses metais, devido às características intrínsecas destes elementos e às frações geoquímicas predominantes nos solos.

Lacerda *et al.* (2004) fizeram uma estimativa das emissões de metais-traços para a bacia inferior do rio Jaguaribe (CE) no nordeste do Brasil, utilizando fatores de emissão, que relacionam cargas com parâmetros de produção/consumo das diferentes atividades antrópicas ou processos naturais. A Tabela 2.5 apresenta a

importância relativa de metais-traços aos solos de fontes naturais e antrópicas de Cu, Zn, Pb e Cd para esta bacia.

**Tabela 2.5** - Percentual da contribuição das fontes naturais e antrópicas de metais-traços para a bacia inferior do rio Jaguaribe.

Fonte	Cu <sup>a</sup>	Zn <sup>b</sup>	Pb <sup>b</sup>	Cd <sup>b</sup>
		(%)		
Natural	26	61	85	90
Antrópica	74	39	15	10

a- Valor corrigido por uma taxa de retenção em solos de 77%; b- Valor corrigido por uma taxa de retenção em solos de 60%.

Fonte: LACERDA *et al.*, 2004.

As fontes naturais consideradas por Lacerda *et al.* (2004) foram a deposição atmosférica e a denudação dos solos. Já as fontes antrópicas foram representadas pelas atividades de agricultura e pecuária desenvolvidas na bacia inferior do rio, escoamento superficial (*runoff*) urbano, disposição inadequada de rejeitos sólidos, disposição inadequada de águas servidas e carcinicultura.

Com esses dados, os autores mostraram que as fontes antrópicas dominam as cargas de Cu para a bacia inferior do rio Jaguaribe, destacando-se a agricultura e carcinicultura como fontes dominantes. Para os outros metais, predomina a contribuição de fontes naturais. Com relação à atividade agropecuária, Lacerda *et al.* (2004) ressaltam que as contribuições mais significativas são de metais presentes nos insumos, nas rações e/ou pasto como micronutrientes para Cu e Zn, enquanto a contribuição de Cd e Pb, presentes como impureza são muito pouco significativas. Já a deposição atmosférica domina as emissões de Pb para o solo. Assim, podemos prever um enriquecimento antrópico de Cu e Zn oriundos, principalmente, de atividades de agricultura e pecuária, enquanto Pb pode ser enriquecido naturalmente da deposição atmosférica.

## 2.2 METAIS-TRAÇOS EM AMBIENTE SEDIMENTAR ESTUARINO

Estuários podem ser definidos como corpos de águas costeiras semi-fechados que apresentam uma conexão livre com o oceano adjacente, no interior dos quais a água marinha é mensuravelmente diluída pela água doce derivada da drenagem continental (MIRANDA, 2002). São ecossistemas complexos onde todos

os processos que se desenvolvem ao longo da bacia hidrográfica encontram o seu testemunho.

A presença de atividades como: áreas irrigadas, aquicultura, urbanização e industrialização, trazem para o estuário maiores concentrações de materiais. As construções de reservatórios na bacia de drenagem reduzem o aporte de água doce e sedimento para as regiões à jusante e modificam a dinâmica costeira e o padrão de variabilidade e da qualidade das águas, bem como promove alterações na geoquímica sedimentar, como no caso do rio Jaguaribe (CE) (ABREU *et al.*, 2003; ABREU, 2004). A origem dos sedimentos que chegam à região estuarina é variada, englobando desde a lixiviação da bacia de drenagem à plataforma continental, à atmosfera, erosão dentro do corpo estuarino e sedimentos oriundos de atividade biológica. Assim, a natureza das fácies sedimentares é controlada pela quantidade e qualidade dos sedimentos disponíveis, pela interação dos processos hidrodinâmicos e pela geomorfologia do fundo (MIRANDA *et al.*, 2002).

Os metais-traços chegam ao ambiente estuarino, principalmente, associados ao material particulado em suspensão e/ou dissolvidos na coluna d'água dos sistemas fluviais e ainda por deposição atmosférica. Subsequente deposição e acúmulo destes metais em regiões estuarinas e costeiras serão favorecidas pelas características destas regiões, resultando em concentrações elevadas desses elementos, mesmo em áreas onde fontes pontuais significativas destes estão ausentes (LACERDA; SOLOMONS, 1998; SALOMÃO *et al.*, 2001; WARENN; ZIMMERMAM, 1993). A complexidade desse ambiente e a dinâmica física e química, devido à mistura de águas doce e salina, propiciam gradientes verticais e laterais nos parâmetros hidroquímicos, como salinidade, temperatura, pH, material particulado em suspensão (MPS) e concentração de oxigênio dissolvido. Todos esses processos são fundamentais para a dinâmica estuarina e, em consequência, para os processos de transporte e mistura em seu interior, afetando a distribuição entre as diferentes fases, ou seja, dissolvido, associado ao MPS ou depositado no sedimento, controlando as reações biogeoquímicas dos metais (CABELO-GARCIA; PREGO, 2003).

Nos estuários tropicais que apresentam variação diurna e semi-diurna do regime das marés, e sazonal pelo regime pluviométrico, a salinidade em período de

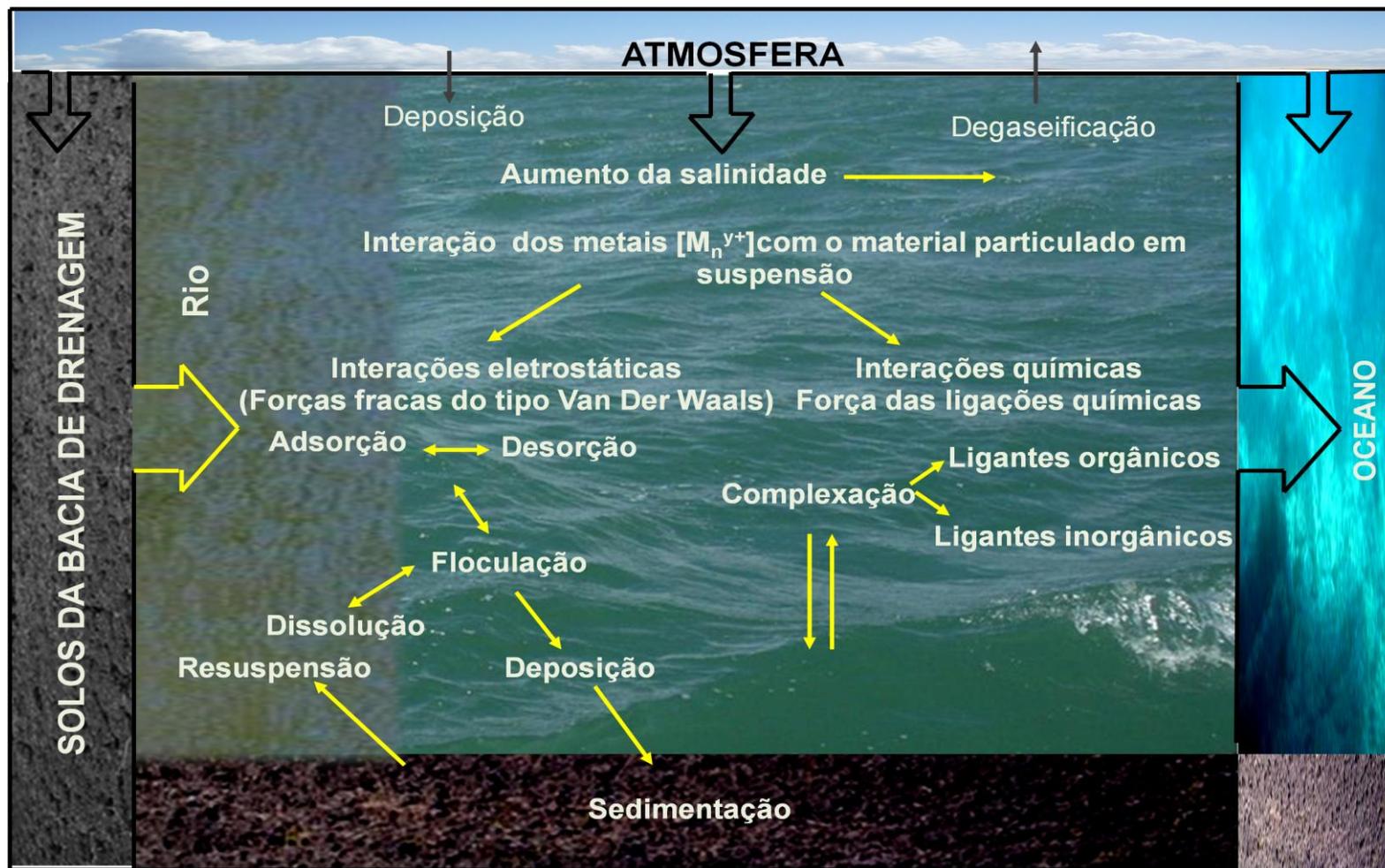
maior precipitação pode variar entre 0 e 5, característica de água doce, aumentando para até 38 durante os meses de estiagem, com seu máximo em agosto/setembro (DIAS, 2007). Marins *et al.* (2003) afirmam que no nordeste equatorial, devido aos baixos deflúvios, as zonas estuarinas podem ser fortemente influenciadas por sistemas marinhos. Como resultado, pode ocorrer salinidade até mesmo superior às águas marinhas. A Figura 2.1 mostra um esquema representativo das possíveis interações dos metais-traços nos ambientes estuarinos com o material particulado em suspensão.

É possível observar que, quando um metal-traço entra em um estuário a partir do aporte de águas doces, ele está sujeito a inúmeros processos físicos, químicos e biológicos controlados pela hidrodinâmica estuarina, que resultam na mudança da sua partição geoquímica, estabelecendo-se um equilíbrio entre as fases dissolvida e particulada. Assim, o material particulado pode funcionar como fonte de metais dissolvidos para coluna d'água, através da mobilização desses metais ligados a essa fase, bem como removedor de metais dissolvidos por adsorção desses metais no material particulado em suspensão.

A adsorção dos metais no material particulado, geralmente é seguida pela floculação, sedimentação e deposição no sedimento, sendo este o seu destino final. Entretanto, os sedimentos são reservatórios dinâmicos dentro do sistema estuarino, que também estão sujeitos a uma variedade de processos físicos, químicos e biológicos, como bioturvação e diagênese, responsáveis pela reciclagem desses elementos na coluna d'água. Os processos de reciclagem incluem a difusão química dos metais na água intersticial, pela estratificação física e ressuspensão dos sedimentos superficiais pela maré.

Os metais podem ainda adsorver na superfície dos colóides por forças eletrostáticas. Tanto os colóides orgânicos como inorgânicos estão envolvidos na adsorção não específica. A fase dissolvida, dependendo do equilíbrio com a fase particulada, podem receber contribuições importantes de metais oriundos das regiões de interface entre a coluna de água e sedimentos. Na fração dissolvida, o metal pode circular no estuário podendo sofrer complexação por ligantes orgânicos, como a matéria orgânica dissolvida, complexação por ligantes inorgânicos, como carbonatos, hidroxila, sulfetos, etc. (CABELO-GARCÍA; PREGO, 2003).

Figura 2.1 - Modelo geoquímico (Box model) representativo do comportamento de metais em estuários (OLIVEIRA e MARINS, este estudo).



Em sedimentos muito salinos tem sido observado que a matéria orgânica (como ácidos húmicos) possui uma importância secundária na retenção/complexação de metais comparada àquela exercida pelos óxidos de Mn/Fe e aos sulfetos (PERIN *et al.*, 1997). Porém há variações regionais e às vezes sazonais significativas, principalmente em climas onde os períodos de chuva e seca são bastante distintos (MARINS *et al.*, 2004).

A atmosfera é uma potencial via de transporte de material particulado para os oceanos, tendo, portanto, contribuição significativa no “*input*” de metais para o oceano. Por outro lado, as trocas gasosas entre esses dois compartimentos pode favorecer o transporte de metais do oceano para atmosfera. Assim, alguns metais, tais como Fe, Al, Co, Cu, Mn, Pb, V, Zn, Sc e Mg, podem apresentar alteração da concentração na interface oceano-atmosfera (CHESTER, 1990).

Por ser o estuário uma zona de mistura de águas doce e salina, resultando em gradiente físico-químico e sujeito a contínuas variações de matéria e energia, esse compartimento funciona como um filtro químico, físico e biológico, podendo alterar a composição do material dissolvido e particulado no transporte fluvial para o ambiente marinho. Dependendo da seletividade dos processos, algumas espécies dissolvidas são simplesmente diluídas no estuário e então carreadas para o ambiente marinho, enquanto outras podem sofrer reações que propiciam sua adição ou remoção da fase dissolvida.

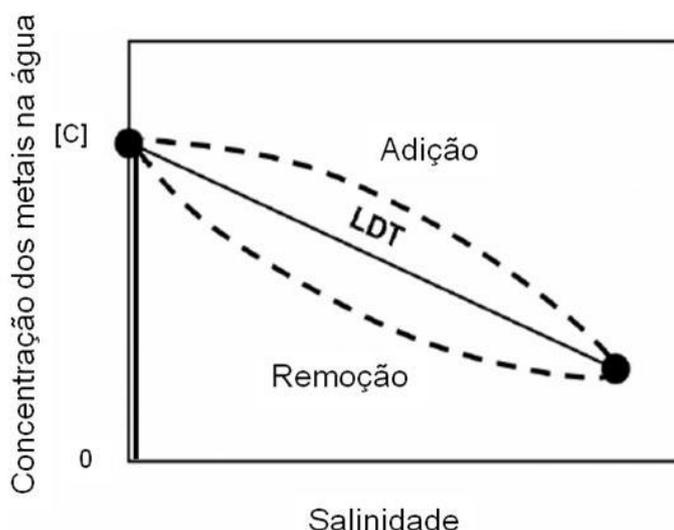
Como consequência dessas reações, alguns elementos, como Al, Fe e Mn podem ser retidos no estuário, por processos de floculação e/ou precipitação em baixa salinidade, antes mesmo de atingir os oceanos. A solubilidade de oxidrilos de Fe em águas fluviais, favorecida pela dispersão coloidal com ácidos húmicos, por exemplo, é afetada pela mudança na sua especiação em zona de mistura, em decorrência da competição de cátions de origem marinha na neutralização das cargas desses colóides. Como resultado, esses colóides sofrem desestabilização química e eletrostática, favorecendo a floculação em baixa salinidade. Já a concentração de Mn dissolvido é fortemente afetada pelas condições redox do ambiente. Portanto, mudanças nos parâmetros físico-químicos em zonas de mistura favorecem a oxidação de Mn(II) dissolvido a Mn(IV) e

consequente deposição no sedimento. No caso do Al, os mecanismos dominantes no processo de retenção nos estuários são a floculação e a precipitação com a sílica.

Os elementos que não sofrem alterações durante o processo de mistura de águas doces e marinhas, ou seja, aqueles elementos que não precipitam ou não dissolvem, apresentam um comportamento que é denominado conservativo, por exemplo: Li, Ba, Na, K, Mg, Ca, Rb, Cs e Tl. Para outros elementos, como Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Se, As, Ge, Ag, Cd, Co, Pb, Ta, V, Sr e terras raras, a dinâmica estuarina propicia um ambiente marcado por reações químicas e biológicas, responsáveis pela elevação ou decréscimo das concentrações desses elementos, dependendo da precipitação e/ou redissolução durante o processo de mistura, apresentando, portanto, um comportamento não conservativo. (CHESTER, 1990; SODRÉ, 2001).

O comportamento conservativo ou não conservativo dos metais em águas estuarinas pode ser interpretado através da análise da variação da concentração da espécie de interesse como função da salinidade, por ser a salinidade uma propriedade conservativa de uma determinada massa d'água. A avaliação da propriedade conservativa e não conservativa de metais-traços em ambientes estuarinos está exemplificada na Figura 2.2.

**Figura 2.2** - Comportamento conservativo e não conservativo de metais em estuários. Linha de diluição teórica (LDT) indica a diluição ideal de um metal-traço dissolvido em função do gradiente de salinidades. Linhas tracejadas indicam os efeitos de adição ou remoção de metais na mistura de águas doces e marinhas em um estuário (CHURCH; SCUDLARK, 1998 apud DOS ANJOS, 2006).



Observa-se no gráfico da Figura 2.2 que para uma espécie dissolvida cuja concentração varia linearmente com o gradiente de salinidade como na linha de diluição teórica (LDT), seu comportamento no processo de mistura é dito conservativo. Por outro lado, se a concentração do metal não exibe uma variação linear com a salinidade, resultando em uma linha curva, esse metal apresenta um comportamento não conservativo, indicando que o mesmo sofre um processo de adição ou remoção durante a mistura de águas doces. Há vários fatores que podem conduzir a adição ou remoção de metais-traços durante a mistura estuarina, resultando em desvios da linha de diluição teórica (LDT). Entre os processos de adição pode ocorrer liberação do metal por perturbação do sedimento pela maré, ou por organismos bentônicos, desorção do metal das partículas em suspensão, e ainda adição oriunda de fontes antrópicas. Os processos de remoção típicos do metal são: a remoção por interações biológica, floculação de materiais coloidais contendo metais e adsorção em partículas sólidas (CABELO-GARCÍA; PREGO, 2003). Além destes processos, reações de complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos são responsáveis por conferir maior estabilidade dos metais na fase dissolvida. Em geral, a eficiência dos processos de adsorção de metais no material particulado diminui com a salinidade, provavelmente como resultado da competição de íons cloreto que favorecem a complexação desses metais. Contudo esse efeito pode ser superado frente à elevada concentração de MPS na presença de máximo de turbidez. A tendência de complexação com ligantes orgânicos, especialmente ácidos húmicos é também afetada pelo gradiente de salinidade. Um exemplo é a maior tendência de complexação de Mg, Ca, Zn, Cd, Mn, Co, Cu e Hg com ácidos húmicos em condições de baixa salinidade.

Portanto, em estuários, a partição do metal entre as fases particulada e dissolvida é um mecanismo regulador do seu transporte para ambientes marinhos, sendo que o papel dos estuários no controle dos constituintes dos rios que alcançam o oceano tem sido um dos principais aspectos nos estudos geoquímicos de balanço de massa de espécies químicas, notadamente de metais-traços (PARAQUETTI *et al.*, 2004; MARINS *et al.*, 2004; MOLISANI *et al.*, 2007). Entretanto, fator limitador deste conhecimento é a determinação de metais-traços e/ou ultra-traços em matriz salina. É crescente a necessidade de se estabelecer, como os estuários respondem às mudanças no uso e ocupação das terras na bacia de drenagem e ao

desenvolvimento das diversas atividades antrópicas, tais como; agricultura e fruticultura irrigadas e construção de sucessivos barramentos na bacia de drenagem que via de regra contribuem para o aumento significativo das concentrações de metais-traços na coluna d'água e no sedimento.

No caso brasileiro, o desenvolvimento de atividades em complexos industriais instaladas nas proximidades dos estuários, bem como a expansão populacional nas cidades próximas às regiões estuarinas, aumentam consideravelmente a influência do homem e colocam em risco o desenvolvimento sustentável desses ambientes (LOPES, 2006; SILVA *et al.*, 2007), como por exemplo, pela disposição inadequada de esgotamento urbano. Por outro lado, este aumento populacional e a necessidade de água no semi-árido e seu entorno levam ao represamento das bacias em grandes reservatórios que alteram os fluxos a jusante, particularmente em períodos de estiagem, alterando toda a hidrodinâmica estuarina (DIAS, 2007) e consequentemente a geoquímica estuarina (MARINS *et al.*, 2003).

Os sedimentos têm sido amplamente utilizados como indicadores ambientais, porque possuem grande capacidade de incorporar e acumular elementos contaminantes. Como os sedimentos são levados pelos rios para outro curso de água ou para o mar, as análises dos sedimentos em vários pontos de uma região de interesse servem para rastrear fontes de contaminação ou monitorar esses contaminantes (PEREIRA, 1998). Os fenômenos de acúmulo e de remobilização de espécies nos sedimentos os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação (MOZETO, 1996). Assim sendo, a determinação de metais-traços em sedimentos permite historiar e prognosticar o grau de contaminação ao qual água, organismos aquáticos e bentônicos estão potencialmente sujeitos.

### **2.3 PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS EM SOLOS E SEDIMENTOS**

A mobilidade e disponibilidade dos metais-traços estão relacionadas com a forma de retenção em solos e sedimento e são afetadas por parâmetros como pH, CTC, teor de matéria orgânica e constituição mineralógica. Esses parâmetros, por

sua vez, são controladores dos equilíbrios físico-químicos, como precipitação-dissolução, adsorção-dessorção e complexação.

A mobilidade dos metais é diretamente afetada pelas mudanças de  $E_h$  e a resposta a essas mudanças é inerente a cada metal. Os diagramas de  $E_h$  são de grande relevância em estudos geoquímicos, principalmente quando se trata de ambientes que estão em constante equilíbrio com meios aquosos ou suscetíveis a sofrer processos de intemperismo. A interpretação desses diagramas permite prever a estabilidade das espécies em função das condições oxidantes do meio. A construção do diagrama leva em consideração as reações de óxido-redução que envolvem ou não o pH, bem como reações de precipitação que ocorrem em determinadas faixas de pH e independem do potencial eletrônico.

Por exemplo, Fe e Mn são conhecidos por formar oxi-hidróxidos em condições óxidas, favorecendo a adsorção de V, Co, As, Cd, Zn e Cr na superfície desses óxidos. Porém esses metais podem ser potencialmente remobilizados em condições redutoras, em consequência da dissolução dos oxi-hidróxidos de Fe e Mn. A presença de sulfetos em ambiente redutor, por sua vez, favorece a precipitação de metais como, Fe, Zn, Cd, Cu, Ni, Mo e Pb. Contudo, a natureza das interações dos metais-traços com os minerais de sulfeto é fortemente dependente das propriedades intrínsecas dos metais (COOPER; MORSE, 1998).

### **2.3.1 Adsorção/dessorção**

A reação de adsorção é um importante fator que controla a concentração de metais, não apenas em solos, mas também em corpos d'água. A mobilidade de metais está inversamente relacionada à sua adsorção no solo, e o pH tem grande influência na adsorção de metais-traços, já que, em conjunto com o potencial redox, determina o equilíbrio entre as formas iônicas e hidrolisadas dos metais (NASCENTES, 2006).

Os solos têm grande variedade de sítios de adsorção, com diferentes propriedades de ligações e contêm grande quantidade de complexos aquosos iônicos e não iônicos capazes de participar da adsorção e, possivelmente dos processos de precipitação dos metais. Os metais-traços podem também ser retidos

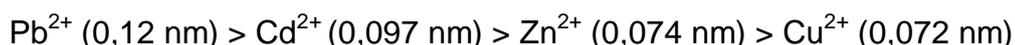
nos solos por adsorção, complexação e quelação com a matéria orgânica e por adsorção ou oclusão em carbonatos e óxidos de Fe, Al e Mn (MATOS, 1995).

Lafuente *et al.* (2008) observaram que solos ricos em carbonato possuem alta capacidade de adsorção de Cd, Cu, Pb, Zn, Ni e Cr e afirmam que esses metais possuem baixa mobilidade nesse tipo de solo. Nesse estudo, Cr, Pb e Cu apresentaram maior afinidade que Zn, Ni e Cd. Entretanto, coeficientes de partição ( $K_d$ ) em  $L\ mg^{-1}$ , obtidos pela Equação 2.1 variaram entre os metais na seguinte ordem: Cr ( $5,6 \times 10^4$ ) e Pb ( $8,1 \times 10^4$ ) < Cu ( $6,9 \times 10^3$ ) e Zn ( $4,9 \times 10^3$ ) < Ni ( $8,2 \times 10^2$ ) e Cd ( $7,2 \times 10^2$ ), sendo que a mobilidade dos metais com menor afinidade ao adsorvente está condicionada às características mineralógicas dos solos.

$$K_d = \frac{M_{adsorvido}}{M_{solução}} \quad (2.1)$$

onde  $M_{adsorvido}$  é a quantidade de metal adsorvido por unidade de peso do solo ( $mg\ kg^{-1}$ ) e  $M_{solução}$  é a quantidade de metal em solução por unidade de volume ( $mg\ L^{-1}$ ).

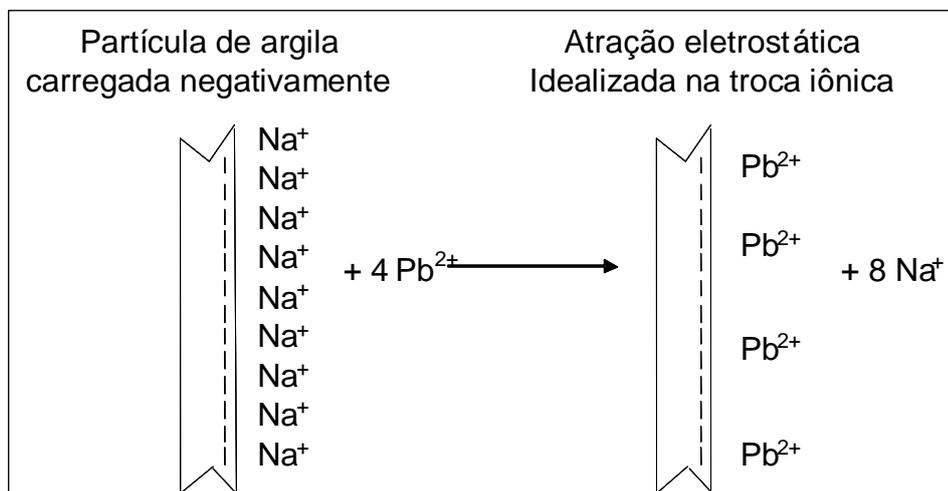
Tanto os colóides orgânicos como inorgânicos estão envolvidos na adsorção não específica. A afinidade dos colóides de superfície em adsorver cátions aumenta com a valência dos mesmos. Para cátions com diferentes valências, a afinidade, em geral, segue a ordem  $M^+ < M^{2+} < M^{3+}$ . Para cátions de mesma valência, a facilidade de troca ou força pela qual os cátions são retidos na superfície dos colóides é diretamente proporcional ao raio do cátion não hidratado, e está descrita segundo Yong *et al.* (1996):



Outro critério que pode influenciar na adsorção de íons é o tipo de colóide, uma vez que colóides que apresentam maior densidade de carga, ou seja, maior CTC por unidade de área superficial têm geralmente, preferência por cátions de

maior valência (BOHN, 1979). Assim, a CTC ilustrada na Figura 2.3 é um dos mais importantes indicadores da capacidade de retenção de metais-traços na fase sólida.

**Figura 2.3** - Demonstração da interação eletrostática como processo de troca de íons (YONG et al., 1996 apud TEIXEIRA, 2008).



Algumas vezes a adsorção de metais não constitui unicamente um processo de atração eletrostática. A retenção dos metais pode também se dar por adsorção específica, via formação de complexos de esfera interna, independente da carga superficial e que se ligam muito mais fortemente que os complexos de esfera externa (PIERANGELI *et al.*, 2001). Os óxidos de Al, Fe e Mn, matéria orgânica e os minerais de silicato do tipo 2:1 são os principais constituintes dos solos envolvidos nesse tipo de adsorção (SILVEIRA, 2002).

A adsorção de metais em óxidos de Fe e Mn tem sido citada na literatura e, em geral, os trabalhos têm definido uma ordem de adsorção de íons de metais-traços nesses óxidos (Tabela 2.6).

**Tabela 2.6 - Adsorção de metais em óxidos**

**Adsorção em óxidos de Mn (MCKENZIE, 1989)**

♦ Pb > Cu > Mn > Co > Zn > Ni

**♦ Adsorção pela goethita (BURAK., 2008)**

Cu > Pb > Zn > Co > Ni > Cd

**♦ Adsorção pela hematita (ROSSI, 1994)**

Pb > Cu > Zn > Co > Ni > Mn

**♦ Adsorção em Fe amorfo (ROSSI, 1994)**

Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co

Os graus de associação entre componentes orgânicos e inorgânicos do solo e metais-traços refletem sua disponibilidade e mobilidade nos solos e em ambientes associados.

### **2.3.2 Precipitação-dissolução**

A precipitação de cátion na forma de hidróxidos ou sais diversos, que pode ocorrer em condições de pH elevado, representa outro importante mecanismo de retenção de metais-traços. Em solo e sedimento, a precipitação de íons metálicos pode ocorrer na superfície dos sólidos ou na água intersticial (NASCENTES, 2006). Os ânions mais comuns capazes de formar precipitados com os metais-traços são o carbonato, sulfato, fosfato e silicato (LINDSAY, 1979). O processo de precipitação é também fortemente influenciado pelas condições do meio, em decorrência de mudanças nas condições redox do meio promovidas por variações sazonais ou mudanças da hidrodinâmica, que por sua vez afetam a hidrogeoquímica, principalmente nas regiões estuarinas. As principais reações incluem denitrificação ou redução de Mn (IV) e de Fe(III), ou sulfato redução ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$ ).

Os sedimentos estuarinos são os mais afetados pelos processos de oxirredução em decorrência de suas características hidrodinâmicas e da circulação de águas e isto altera a mobilidade dos metais. Dentro do campo de estabilidade da água a resposta a essas mudanças é inerente a cada metal. Por exemplo, alguns elementos são mobilizados em condições redutoras durante diagênese, mas formam óxido-hidróxidos insolúveis em ambientes óxidos (Fe e Mn), ou são adsorvidas na superfície desses oxi-hidróxidos (V, Co, As, Cr). Assim, a redução e solubilização

desses óxidos, vistas nas Equações 2.2 e 2.3 podem ter importantes conseqüências para a mobilidade dos metais (DU LAING *et al.*, 2009).



Em contraste, outros elementos tendem a ser mais solúveis em condições oxidadas, porém formam sulfetos insolúveis sob condições redutoras (e.g. Pb, Zn, Cd, Cu e Mo) (COOPER; MORSE, 1998). A presença de sulfeto ( $S^{2-}$ ) é fortemente associada à reação de sulfato-redução (Equação 2.4) promovida por microorganismos em condições de  $E_h$  muito baixos.

### 2.3.3 Complexação

Os elementos-traços podem formar complexos com ligantes orgânicos e inorgânicos em ambientes com condições favoráveis a reações de complexação (ZHENLI *et al.*, 2005). A Equação 2.5 é uma equação genérica que representa a formação do complexo ML.



Sob determinadas condições, compostos orgânicos como os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos produzidos durante a decomposição da matéria orgânica ou exudados de raízes de plantas, ou ainda compostos de origem antrópica, como o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e o ácido nitrilotriacético (NTA) se ligam aos metais formando complexos metálicos e/ou quelantes no solo. Os ligantes inorgânicos incluem os íons cloreto ( $Cl^-$ ), hidroxila ( $OH^-$ ) e carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ).

## 2.4 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS EM SOLOS E SEDIMENTOS

Uma vez presentes nos solos e sedimentos os metais-traços têm sua disponibilidade e/ou mobilidade dependente da sua forma química e do tipo de ligação, uma vez que estes metais podem estar precipitados com minerais primários ou secundários, complexados com a matéria orgânica, ou adsorvidos na superfície dos coloides. Dessa forma, mudanças nas condições ambientais, como acidificação, mudanças no potencial redox ou aumento do teor de matéria orgânica, podem promover a mobilização desses elementos do solo e do sedimento para fase líquida, na qual os metais apresentam-se mais biodisponíveis. Zn e Cd, por exemplo, são elementos que parecem ter elevada mobilidade em ambientes oxidantes e muito baixa mobilidade em ambientes redutores, o que está intimamente associado à relação química que ambos os elementos têm com os sulfetos. O zinco, juntamente com o cobre também tem tendência de co-precipitar em óxidos de ferro e manganês (WASSERMAN, 2005).

Portanto é relevante a identificação das fases geoquímicas as quais os metais estão associados, na tentativa de avaliar seu potencial de remobilização e, conseqüente risco de contaminação. Uma das principais ferramentas para avaliar o comportamento geoquímico dos metais-traços em solo e sedimento é a utilização dos chamados métodos de extração sequencial. A extração sequencial pode ser utilizada para monitorar metais potencialmente biodisponíveis em resposta às mudanças nas condições ambientais.

Conceitualmente, os metais contidos em material sólido podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas, e podem ser seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados. Cada método apresenta um conjunto de reagentes que deve atacar especificamente a forma geoquímica para o qual foi escolhido (TESSIER *et al.*, 1979).

O principal objetivo da extração sequencial é medir seletivamente a distribuição de metais em matriz ambiental (SHANNON; WHITE, 1991; NIAMANGARA, 1998). Teoricamente, os reagentes, o tempo de extração e a relação

entre o solo e/ou sedimento e a solução utilizada na extração sequencial são selecionados com objetivo de solubilizar frações específicas da fase sólida com o mínimo de interferências nas demais frações geoquímicas. Diferentes métodos de extração sequencial têm sido propostos (FIEDLER *et al.*, 1994; AHNSTROM; PARKER, 1999; ROYCHOUDHURY, 2006; POULTON; CANFIELD, 2005; KIM E MCBRIDE, 2006). Os esquemas de extração não são padronizados e várias modificações são realizadas para adaptar a metodologia às condições particulares.

Uma metodologia amplamente utilizada por pesquisadores é o procedimento desenvolvido por TESSIER *et al.*, (1979), no qual os elementos-traços são divididos nas fases trocável, ligados a carbonatos, óxidos, matéria orgânica e residual. Contudo, a complexidade e o número de frações solubilizadas podem variar dependendo do procedimento. Por exemplo, KELLER e VEDY (1994) propuseram um esquema de extração sequencial em que é possível subdividir a fração dos metais associados aos óxidos em dois tipos: ligados aos óxidos de manganês e ligados aos óxidos de ferro, o que não era possível com o método de Tessier. O método de Miller (1986) desenvolvido para solos contaminados com metais-traços apresenta as frações solúvel, trocável (com sal neutro), adsorvido especificamente, ácido solúvel, ocluso em óxido de manganês, matéria orgânica, óxido de ferro amorfo, óxido de ferro cristalino e residual.

Gomes *et al.* (1997) propuseram uma metodologia para extração sequencial de Cd, Cr, Ni, Cu, Pb e Zn em Latossolo Vermelho-Amarelo, que exclui a fração ligada a carbonato e inclui óxido de Al junto aos óxidos de Fe e Mn. Segundo os autores, esse esquema de fracionamento se tornou o mais adequado para solos de regiões tropicais, cuja fração ligada a carbonato não possui representatividade em relação à fração ligada a óxidos de Fe e Al, devido o alto grau de intemperismo a que esses solos foram submetidos.

A fração solúvel/trocável presente na maioria dos procedimentos de extração sequencial é considerada a mais móvel e lábil, pois contém os metais adsorvidos por interações eletrostáticas e aqueles que podem ser liberados por processos de troca iônica (GLEYZES *et al.*, 2002). Em geral, essa fração é obtida com o uso de soluções salinas diluídas, tais como cloreto de magnésio ou acetato de sódio. ALOMARY *et al.* (2007) fizeram uma modificação do método de Tessier, para avaliar

a disponibilidade de Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn em sedimentos marinhos amostrados na costa da Argélia (Sudoeste do Mediterrâneo). Os autores mostraram que esses metais se tornam potencialmente perigosos, tornando-se quimicamente disponíveis quando submetidos a mudanças no ambiente, em virtude das quantidades significativas de metais encontradas na fração trocável. A mobilidade dos metais segue a ordem:



A fração associada a carbonatos é sensível a mudanças no pH e pode ser estimada pela dissolução dos metais em pH 5. Geralmente utiliza-se tampão de ácido acético/acetato de sódio. Os metais extraídos nessas condições podem estar presentes como co-precipitados com minerais de carbonato ou adsorvido especificamente na superfície das argilas. As condições operacionais definidas pelo esquema de Tessier são aceitáveis para baixos teores de carbonato em solo e sedimento, entretanto uma dissolução incompleta dessa fase foi observada em casos de sedimento com alto teor de carbonato, propiciando dissolução posterior dessa fração na etapa seguinte, superestimando a fração reduzível (TACK; VERLOO, 1995).

Os oxi-hidróxidos de Fe e Mn são excelentes carreadores de metais e a dissolução dos metais associados a essa fração pode ser estimada controlando-se o  $E_h$  e o pH do meio. O reagente utilizado nessa etapa deve conter um agente redutor e um ligante capaz de reter os íons extraídos na forma solúvel. Portanto, a eficiência do reagente está relacionada ao seu potencial de redução e sua capacidade de atacar diferentes formas cristalinas de oxihidróxidos de Fe e Mn. Essa dissolução pode ser efetuada em duas ou três etapas, possibilitando a remoção sucessiva dos oxihidróxidos amorfos e cristalinos de Mn e Fe. Os reagentes mais utilizados nessa etapa de extração são a hidroxilamina, acetato de sódio ou mistura dos reagentes oxalato de amônio, ácido oxálico e ácido ascórbico, com pH ajustado para 3,0 com hidróxido de amônio concentrado (SILVA e VITTI., 2008).

Os metais-traços podem ser incorporados a diferentes formas de matéria orgânica. Em solos e sedimentos a matéria orgânica compreende principalmente os ácidos húmicos e fúlvicos. Sob condições oxidantes esses materiais tendem a ser

degradados, solubilizando os metais ligados à essa fração. Assim, reagentes oxidantes, tais como pirofosfato alcalino, peróxido de hidrogênio e clorato de sódio, são frequentemente utilizados para extrair os metais associados a essa fração (GLEYZES *et al.*, 2002). O uso de pirofosfato apresenta algumas desvantagens, como baixa reprodutibilidade, além de não apresentar seletividade para ferro e alumínio. O uso de peróxido de hidrogênio pode promover a solubilização dos óxidos de manganês. Uma alternativa para substituição do peróxido de hidrogênio é o hipoclorito de sódio (5 a 6%) a pH 8,5, que nessas condições parece ser seletivo e capaz de solubilizar completamente o carbono orgânico da amostra (SHUMAN, 1985).

Na fração residual estão presentes os minerais que retêm os metais-traços dentro de sua estrutura cristalina. Esses metais provavelmente não são facilmente desprendidos sob condições ambientais normais, visto a dificuldade de solubilização dos minerais primários (LIMA *et al.*, 2001; MARIN *et al.*, 1997). Assim essa fração tem pouca ou nenhuma relevância em estudos ambientais.

Apesar da grande disseminação dos métodos de extração sequencial, existem alguns problemas relacionados à baixa seletividade dos extratores, a readsorção e redistribuição dos elementos e a falta de padronização das condições experimentais. Todos esses fatores dificultam uma possível comparação entre diferentes trabalhos de pesquisa.

Em 1993, foi introduzido o primeiro procedimento padrão de extração seqüencial (BCR) da European Standards, Measurements and Testing Programme para investigação de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos (URE *et al.*, 1993). O procedimento envolve três passos e propõe uma modificação no esquema proposto por TESSIER (1979). Com o propósito de minimizar a readsorção e co-precipitação, o método BCR utiliza baixos valores de pH e alta proporção entre líquido/sólido. O método utiliza solventes livres de íons metálicos para simplificar a extração, além de empregar tempos de extração relativamente altos. A literatura relata resultados com boa reprodutibilidade e boa recuperação para o esquema de extração BCR, bem como para métodos de BCR modificados (LÓPEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 1993; URE *et al.*, 1993; DAVIDSON *et al.*, 1994; LONG *et al.*, 2009, SULKOWSKI, 2006).

A primeira etapa do método BCR consiste em tratar a amostra com uma solução de ácido acético  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ . Para determinação dos metais solúveis em água

e ácido fraco, trocáveis, que são fracamente retidos na superfície dos sedimentos por interação eletrostática fraca, e aqueles que foram co-precipitados com os carbonatos. Os processos envolvidos são de troca iônica e dissolução fraca (LIMA *et al.*, 2001; THOMAS *et al.*, 1994; MARIN *et al.*, 1997; NASCENTES, 2006).

A segunda etapa do procedimento BCR consiste em tratar a amostra com cloreto de hidroxilamônio, pH 2. Determina os metais ligados aos óxidos de manganês e de ferro que são instáveis sob condições redutoras. Mudanças no potencial redox ( $E_h$ ) podem causar dissolução desses óxidos, desprendendo os metais adsorvidos em níveis de traço (LIMA *et al.*, 2001; THOMAS *et al.*, 1994; MARIN *et al.*, 1997; NASCENTES, 2006). A terceira etapa do procedimento BCR consiste em tratar a amostra com peróxido de hidrogênio  $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ , seguido pela extração com acetato de amônio  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2. Nessa etapa ocorre a degradação da matéria orgânica sob condições oxidantes, desprendendo os metais solúveis em níveis traço ligados a esse componente. Traços de metais ligados a sulfetos também podem ser extraídos durante essa etapa (LIMA *et al.*, 2001; THOMAS *et al.*, 1994; MARIN *et al.*, 1997; NASCENTES, 2006). A quarta e última etapa do procedimento BCR consiste em tratar toda a amostra restante com uma mistura de ácido nítrico e ácido fluorídrico para dissolver os metais-traços retidos na estrutura cristalina do mineral.

Ramalho *et al.* (1998) utilizaram extração sequencial de metais em Latossolos, Podzólicos e Cambissolos, que foram desenvolvidos sob condições tropicais e em sedimento da micro bacia de Caetés no Rio de Janeiro. Nesse estudo apenas Mn apresentou percentual de até 15% distribuído na fração trocável, biodisponível. Pode-se observar que o Mn foi o único elemento que em todas as áreas apresentou percentual de até 15% do total, distribuído na fração trocável, lábil do solo. Em contraste com o comportamento do Mn, o Cd apresentou 100% e o Ni mais de 80% da sua distribuição percentual na fração residual. O Pb e o Co tiveram sua distribuição nas frações residual e ligadas a óxidos de Fe e Mn. O Zn se distribuiu em todas as frações não biodisponíveis do solo, com altos percentuais nas

frações ligadas a óxidos. Esses resultados mostram que, nessas áreas, os metais-traços estão na sua maior parte “imobilizados” no solo, causando baixa disponibilidade para as plantas e pequenos riscos de contaminação do lençol freático, devido ao processo de lixiviação no perfil de solo, ou águas adjacentes. Nos sedimentos da microbacia os metais-traços também encontravam-se nas frações residual, orgânica e ligadas a óxidos de Fe e de Mn, indicando baixa disponibilidade desses metais.

Segundo Gleyzes *et al.*, (2002) todos os reagentes utilizados em diversos esquemas de extração sequencial têm suas vantagens e desvantagens, portanto não existe um reagente ou protocolo ideal para uso geral. Dessa forma, a escolha do procedimento deve atender os objetivos definidos, levando em consideração a natureza da amostra e a ação do reagente na matriz.

A maioria dos métodos de extração sequencial são estabelecidos para solos de clima temperado, não sendo adequadas para solos tropicais, uma vez que a mineralogia destes é dominada por óxidos Fe e Mn. Silveira *et al.* (2006) propuseram um método de extração sequencial para solos tropicais que é mais seletivo na extração desses metais, por promover a extração em duas etapas distintas para solubilização de óxidos de Fe e de Mn.

Os autores utilizaram o método para avaliar a partição geoquímica de Zn e Cu em solos tropicais do estado de São Paulo (Brasil). Os solos analisados apresentaram baixo teor de Cu nas frações trocável e orgânica (< 1% e < 5%, respectivamente) e alto teor ligado a óxidos de Fe e Mn (> 85%). Isso sugere forte associação de Cu aos minerais primários (frações residual e óxidos de Fe cristalino) e seus produtos de intemperismo (óxidos de Fe cristalino e óxidos de Mn facilmente redutíveis). A distribuição de Zn nas frações geoquímicas mostra que em todos os solos o Zn está associado preferencialmente a minerais secundários e/ou a óxidos de Fe na forma cristalina. Embora os metais retidos nessa fração não sejam quimicamente reativos, mudanças nas condições dos solos podem potencialmente, afetar sua disponibilidade e/ou mobilidade dos mesmos. Contudo a identificação das fases que controlam a disponibilidade de metais-traços é essencial para entender e prever o destino desses metais no ambiente.

As Tabelas 2.7-2.11 trazem um resumo de alguns das condições empregadas em diferentes métodos utilizados na literatura.

**Tabela 2.7 - Fração solúvel-trocável**

Amostra estudada	Reagente	Conc./ mol dm <sup>-3</sup>	pH	T/°C	t/h	Referência
Solo	BaCl <sub>2</sub>	0,1	-	room	1	GOMES et al., 1997
Solo	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1	-	room	2	AHNSTROM; PARKER, 1999
Solo	HOAc	0,11	2,85	room	-	RODRIGUEZ et al., 2009
Solo	CaCl <sub>2</sub>	0,1	-	room	2	SILVEIRA et al., 2006
Sedimento	HOAc	0,11	-	-	overnight	FIELDER et al., 1994
Sedimento	HOAc	0,11	-	room	overnight	URE et al., 1993(BCR)
Sedimento	MgCl <sub>2</sub>	1	7,0	room	1	ALOMARY; BELHADJ 2007

**Tabela 2.8 - Fração ligada a carbonato**

Amostra estudada	Reagente	Conc./ mol dm <sup>-3</sup>	pH	T/°C	t/h	Referência
Solo	-	-	-	-	-	GOMES et al., 1997
Solo	Tampãp NaOAc/HOAc	1	5	Room	5	AHNSTROM; PARKER, 1999
Solo	-	-	-	-	-	RODRIGUEZ et al., 2009
Solo	Tampãp NaOAc/HOAc	1	5	Room	5	SILVEIRA et al., 2006
Sedimento	Tampãp NaOAc/HOAc	1	5	Room	5	FIELDER et al., 1994
Sedimento	-	-	-	-	-	URE et al., 1993(BCR)
Sedimento	-	-	-	Room	-	ALOMARY; BELHADJ 2007

**Tabela 2.9 - Fração ligada a óxidos**

Amostra estudada	Reagente	Conc/ mol dm <sup>-3</sup>	pH	T/°C	t	Óxido	Referência
Solo	NaOH	1,25	-	75	1h	Al	GOMES et al., 1997
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +	0,2	-	Room	4h	Fe	
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +	0,2					
	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	0,1					
Solo	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +	0,2	3	90-95	30 min	Fe, Al	AHNSTROM; PARKER, 1999
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +	0,2					
	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	0,1					
Solo	NH <sub>2</sub> OH/HCl	0,5	1,5		-	Fe, Mn	RODRIGUEZ et al., 2009
Solo	NH <sub>2</sub> OH/HCl	0,05	2	Room	30 min	Mn	SILVEIRA et al, 2006
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +	0,2	3	Room	2 h	*Fe	
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						
	HCl	6	-	Room	24 h	**Fe	
Sedimento	NH <sub>2</sub> OH/HCl HOAc	0,04 25%	-	96	6h	Fe, Mn	TESSIER, 1979
Sedimento	NH <sub>2</sub> OH/HCl	0,1	-	-	overnight	-	FIELDER et al., 1994
Sedimento	NH <sub>2</sub> OH/HCl	0,5	2	Room	overnight	Fe, Mn	URE et al., 1993 (BCR)
Sedimento	NH <sub>2</sub> OH.HCl	0.04	-	96	6	Fe, Mn	ALOMARY; BELHADJ 2007

\*Fe - óxihidróxido de Fe amorfo

\*\*Fe - óxihidróxido de Fe cristalino

**Tabela 2.10 - Fração ligada à matéria orgânica.**

Amostra estudada	Reagente	Conc./ mol dm <sup>-3</sup>	pH	T/°C	t	Referência
Solo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30%	2	90	15 min	GOMES <i>et al.</i> , 1997
Solo	NaOCl	5%	8,5	90-95	30 min	AHNSTROM; PARKER, 1999
Solo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	8,8 1	2	-	-	RODRIGUEZ <i>et al.</i> , 2009
Solo	NaOCl	5%	8,5	90-95	30 min	SILVEIRA <i>et al.</i> , 2006
Sedimento	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,02 30%	2	85	3h	TESSIER, 1979
Sedimento	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,8	-	85	1h	FIELDER <i>et al.</i> , 1994
Sedimento	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	8,8 1	2	85	1h	URE <i>et al.</i> , 1993 (BCR)
Sedimento	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	0,02 30% 3,2	2	85	5	ALOMARY; BELHADJ 2007

**Tabela 2.11 - Fração residual**

Amostra estudada	Reagente	Concentração	Referência
Solo	HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> /HF		GOMES <i>et al.</i> , 1997
Solo	HCl +HNO <sub>3</sub>	concentrado	AHNSTROM; PARKER, 1999
Solo	HCl +HNO <sub>3</sub>	concentrado	RODRIGUEZ <i>et al.</i> , 2009
Solo	HCl +HNO <sub>3</sub>	concentrado	SILVEIRA <i>et al.</i> , 2006
Sedimento	HCl +HNO <sub>3</sub>	concentrado	TESSIER, 1979
Sedimento	-	-	FIELDER <i>et al.</i> , 1994
Sedimento	HNO <sub>3</sub> + HF	concentrado	URE <i>et al.</i> , 1993 (BCR)
Sedimento	HCl + HNO <sub>3</sub> + HF+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	concentrado concentrado 40% 30%	ALOMARY; BELHADJ 2007

Apesar da literatura apontar para maior contribuição de óxidos de Fe e Mn na mineralogia de solos tropicais, verificou-se alta influência das estações secas pronunciadas na formação dos solos do Baixo Jaguaribe, que conseqüentemente devem influenciar nos teores de carbonato e de matéria orgânica. Diante desse contexto, consideramos que o teor de matéria orgânica e carbonados, bem como os óxidos de Fe e Mn, são todos parâmetros relevantes na investigação da geoquímica de metais em solos e sedimentos do Baixo Jaguaribe, o que leva a optar pelo método de Ahnstrom e Parker (1999) para o fracionamento geoquímico dos metais.

# 3 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

## 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JAGUARIBE

A bacia hidrográfica do rio Jaguaribe está situada em sua quase totalidade dentro dos limites do Estado do Ceará, com ínfima parcela estendendo-se ao sul para o Estado de Pernambuco, ocupando parte dos municípios de Exu, Moreilândia e Serrita. Está entre as coordenadas de 4°30' e 7°45' de latitude sul e 37°30' e 41°00' de longitude oeste (IBGE, 1999).

O rio Jaguaribe nasce na Serra da Joanhina, no município de Tauá, drena uma área de aproximadamente 75.669 km<sup>2</sup>, correspondendo a praticamente 51,9% do Estado do Ceará. Com uma extensão de cerca de 610 km desde a nascente até sua desembocadura no oceano Atlântico, na cidade de Fortim, o rio Jaguaribe e seus tributários percorrem uma região denominada, basicamente, pelas formações vegetais da Savana-Estepe (Caatinga) e as de Tensão Ecológica, do tipo contato Savana-Estepe na região da Serra do Pedreiro e Estepe-Floresta Estacional no setor extremo sul (IBGE, 1999).

A distribuição climática indica quatro tipos de clima: úmido, subúmido, semi-árido e árido, além de três tipos de transição, úmido a subúmido, subúmido a semi-árido e semi-árido a árido, sendo que 60% da bacia é abrangida pelo clima semi-árido, que ocorre no sentido NE-SO, desde as proximidades do litoral até o extremo sudoeste. (IPECE, 2007).

As formas de relevo mais comuns na área são os dissecados, constituídos predominantemente de rochas do embasamento Pré-cambriano e sedimentos Cretáceos, Plio-pleistocenicos e recentes (MAIA, 1993). A Formação Barreiras e as planícies flúvio-marinhas são as unidades geomorfológicas mais representativas da

região estuarina em termos de dimensão, ocupando, respectivamente áreas correspondente a 518,1 km<sup>2</sup> e 182 km<sup>2</sup>. Segundo Bigarella (1965), essa unidade data do Mioceno superior ao Pleistoceno, quando os sedimentos foram depositados sob condições de clima semi-árido, sujeito a chuvas esporádicas e violentas, formando amplas faixas de leques aluviais coalescentes em sopés de encostas mais ou menos íngremes. Em alguns trechos do litoral de Fortim e do próprio estuário, a Formação Barreiras aflora como falésias marinhas e fluviais, respectivamente.

A planície flúvio-marinha ocupa cerca de 182 km<sup>2</sup>, que corresponde a 19,3% do total da área de estudo, sendo formado pela interação dos fatores fluviais e marinhos. Sendo composta, principalmente, por manguezais que se concentram em sua grande maioria na margem leste do rio Jaguaribe.

Os solos são geralmente pouco profundos, pedregosos, com fertilidade média a alta. As principais ocorrências são de Podzólicos Vermelho-Amarelos Eutróficos, Solos Litólicos Eutróficos, Planossolos Solódicos e Bruno Não Cálcicos (RADAMBRASIL, 1981). A mineralogia da região é composta basicamente por silicatos de potássio, magnésio e ferro (Biotita), potássio e alumínio (Ortoclasio), cálcio, alumínio e ferro (Epidoto), argilas (Ilita, Caolinita, Caolim), siltitos, concreções ferruginosas e óxidos de ferro, que no período chuvoso podem ser carreados ao rio devido à lavagem dos solos urbanos e agrícolas existentes no entorno da bacia de drenagem. A composição carbonática e de matéria orgânica é também uma característica marcante em solos do semi-árido, onde a distribuição de chuvas é limitada a um curto período de tempo.

A bacia do Jaguaribe possui baixa perspectiva em reserva de águas subterrâneas, pois a quase totalidade de sua área situa-se em rochas cristalinas de baixo potencial hídrico. A exceção são os aquíferos da Chapada do Araripe, que formam sistemas livres, com potencial relativamente alto. Como principais afluentes destacam-se os rios Banabuiú, Palhano e Riacho do Sangue na margem esquerda. Na margem direita, os principais são os rios Salgado e Cariús, todos os demais são de pequena a média extensão. O padrão de drenagem predominante é o dendrítico. Entretanto, em boa parte do alto curso do Jaguaribe também ocorrem os padrões paralelo e subparalelo (IBGE 1999).

Segundo as características locais, a bacia do rio Jaguaribe obedece a uma sub-divisão em setores principais: do Alto Jaguaribe (24.793 km<sup>2</sup>), do Médio Jaguaribe (10.704 km<sup>2</sup>), do Baixo Jaguaribe (5.378 km<sup>2</sup>) e as sub-bacias do rio Salgado (12.882 km<sup>2</sup>) e do rio Banabuiú (19.416 km<sup>2</sup>) (PNRH, 2006).

A região do Baixo Jaguaribe, área alvo desse estudo, está situada em uma microrregião que engloba as cidades de Itaiçaba, Aracati e Fortim, perfazendo uma população total de cerca de 90 mil habitantes (MARINS *et al.*, 2003; PAULA FILHO, 2004). Está inserida na zona de domínio do clima semiárido, com uma pluviosidade média anual (1988 a 2009) de 924 mm (ANA, 2010). Na localidade de Fortim, junto ao mar, verifica-se a existência de dois períodos distintos no ano; sendo um curto, conhecido como quadra invernososa, chuvoso e irregular (março a junho) e um longo e seco, com duração média de oito meses por ano (julho a fevereiro).

As principais atividades que se destacam na região da bacia inferior são agricultura, pecuária e carcinicultura. A atividade agrícola é bastante diversificada, entre os municípios da região, em função das características pedológicas e a disponibilidade de água. Destacam-se o cultivo de cana-de-açúcar, caju e coco, agricultura de subsistência, como milho, feijão e mandioca, além da cadeia extrativista da carnaúba, atividade que atualmente encontra-se estagnada.

De acordo com os dados do Iplance (2001), a pecuária da região abrange principalmente a criação bovina, suína, ovina, avicultura e a carcinicultura, que associada à atividade pecuarista, caracteriza-se pela presença de matadouros públicos municipais, em cujos resíduos ficam expostos a céu aberto nas margens do estuário. A lavagem frequente das áreas de abate destina suas sujeiras para as áreas mais baixas, formando verdadeiros córregos.

A carcinicultura destaca-se como principal tensor de origem antrópica identificado na bacia estuarina do rio Jaguaribe, que vem degradando, principalmente, a área de manguezal, com o lançamento de rejeitos dos viveiros no sistema estuarino sem prévio tratamento. Atividade em pleno desenvolvimento não só na região, mas em todo o estado, a carcinicultura vem sendo explorada em duas áreas distintas ao longo do rio Jaguaribe. A porção estuarina, ou seja, aquela que está sob influência das marés nos municípios de Aracati e Fortim é a área que mais

possui empreendimentos, sendo o ecossistema manguezal o ambiente que mais sofreu a interferência da implantação de empreendimentos de carcinicultura. Com o crescimento demasiado da atividade, a partir do ano de 2000, esta se espraia pela planície aluvial entre as barragens do Castanhão e Itaiçaba, onde não ocorre a interferência de água salina nos municípios de Limoeiro do Norte, Russas, Itaiçaba e Jaguaruana. Essa é a segunda área que mais apresentou investimentos nesse setor (SOARES, 2011).

### **3.2 BIOMASSA DA CAATINGA**

A vegetação presente em uma determinada região é o reflexo de uma série de elementos que atuam em conjunto, tais como luminosidade, temperatura, variedade de solo e umidade. Na região de clima semi-árido onde as temperaturas são elevadas durante o ano todo, as chuvas são irregulares e há ocorrência de prolongada estiagem, predomina a vegetação da Caatinga constituída por plantas adaptadas à escassez de água, que possui aspectos singulares com caules grossos e raízes profundas para garantir a sobrevivência ao longo de extensos períodos sem chuvas, momentos em que essas plantas perdem suas folhas para evitar a transpiração e perda de umidade.

O domínio da Caatinga coloniza a maior extensão da bacia hidrográfica do rio Jaguaribe, dominada por clima semiárido e clima subúmido a semiárido, caracterizado pela irregular e concentrada distribuição pluviométrica, com valores anuais entre 600 e 1.200 mm, dos quais grande parte desta precipitação (80%) ocorre no período de janeiro a maio. As elevadas médias de temperatura, oscilando entre 24 e 27° C, concorrem para uma taxa de evapotranspiração potencial muito elevada e uma deficiência hídrica de 500 a 1.200 mm anuais, entre 8 a 12 meses. Neste regime climático, sobre solos oriundos de rochas do embasamento cristalino, rochas sedimentares e coberturas detrito-lateríticas, o domínio fitoecológico da Savana Estépica, aparece em formações características e bem definidas da Savana Estépica Florestada, Savana Estépica Arborizada e Estepe Parque (IBGE, 1999).

Os solos da região da caatinga apresentam grande variabilidade, originando-se de duas formações geológicas principais, a formação sedimentar e a cristalina, na

porção leste (SILVA *et al.*, 1993). A variabilidade dos solos advém, principalmente, do efeito diferencial da erosão geológica, descobrindo camadas distintas, até o limite da exposição das rochas, formando os lajedos de muitas áreas e os pavimentos recobertos de rochas, pedras e pedregulhos. As diferentes disponibilidades de nutrientes formam, junto com a disponibilidade hídrica, a outra grande fonte de diferenciação das condições ambientais. Em grande medida, as características que influenciam a capacidade de retenção de água são as mesmas que influenciam na disponibilidade de nutrientes. De maneira geral, os solos de origem sedimentar, lixiviados ao longo de milhões de anos, são pouco férteis, deficientes em fósforo e cálcio (MENEZES *et al.*, 2005).

### **3.3 VEGETAÇÃO DE MANGUE**

Em todo o litoral Nordeste do Brasil é possível verificar extensas áreas cobertas por manguezais. Os manguezais são formações florestais que ocorrem em áreas abrigadas do litoral tropical, no ponto de contato entre o continente e o mar.

De acordo com a Resolução Nº 303/2002, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2002),

O manguezal é um “ecossistema litorâneo que ocorre em terrenos baixos, sujeitos à ação das marés, formado por vazas lodosas recentes ou arenosas, às quais se associa, predominantemente, a vegetação natural conhecida como mangue, com influência fluviomarinha, típica de solos limosos de regiões estuarinas e com dispersão descontínua ao longo da costa brasileira”. O ecossistema manguezal inclui tanto a vegetação arbórea denominada “mangue” quanto as áreas de apicum/salgado.

A vegetação característica ao longo das margens do estuário do rio Jaguaribe é a floresta *Perenifolia paludosa marítima* “mangue”, que se encontra inserida na planície litorânea, ocupando maior parte das planícies fluvio-marinhas da região do Baixo Jaguaribe (MAIA *et al.*, 2006).

Os mangues de regiões tropicais e subtropicais estão entre os ecossistemas mais produtivos, além de serem reconhecidos como importante berçário, criadouro e

abrigo para várias espécies de fauna aquática e terrestre, de valor ecológico e econômico. (CORRÊA, 2008).

A cobertura vegetal do manguezal instala-se em substratos de vasa de formação recente, de pequena declividade, sob a ação diária das marés de água salgada ou, pelo menos, salobra.

O solo de manguezal caracteriza-se por ser úmido, salgado, pouco oxigenado e muito rico em nutrientes. Esse ambiente disponibiliza grande quantidade de matéria orgânica em decomposição, que serve de alimento à base de uma extensa cadeia alimentar, como por exemplo, crustáceos e algumas espécies de peixes. O solo do manguezal também serve como abrigo para diversas espécies, como caranguejos. Em virtude do solo salino e da deficiência de oxigênio, nos manguezais predominam os vegetais halófilos, em formações de vegetação litorânea ou em formações lodosas. As suas longas raízes permitem a sustentação das árvores no solo lodoso.

O mangue desempenha importante papel como exportador de matéria orgânica para o estuário, contribuindo para produtividade primária na zona costeira. Os mangues produzem mais de 95% do alimento que o homem captura do mar (REZENDE *et al.*, 2007). A vegetação de mangue serve para fixar as terras, impedindo assim a erosão e ao mesmo tempo estabilizando a costa. As raízes do mangue funcionam como filtros na retenção dos sedimentos. Duas espécies muito comuns são *Rhizophora mangle* e *Avicennia germinans*. O sedimento de mangue coberto pela *Rhizophora* caracteriza-se como um ambiente redutor, em decorrência da alta concentração de compostos de enxofre reduzidos. Já a rizosfera da *Avicennia* tende a ser mais rica em matéria orgânica e possui pH mais elevado.

As imagens da Figura 3.1, ilustram exemplos da vegetação característica de ecossistemas de mangues na bacia inferior do rio Jaguaribe região costeira do Nordeste do Brasil.

**Figura 3.1** - Vegetação típica de Mangue na bacia inferior do rio Jaguaribe, região Nordeste do Brasil. (Foto: Laboratório de Biogeoquímica Costeira).



### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DA PLUMA ESTUARINA

A dispersão das águas estuarinas, menos densas, sobre as águas salinas e mais densas na desembocadura dos rios e estuários promove a formação de uma pluma estuarina, cuja extensão e morfologia são dependentes da vazão dos rios, das condições da maré e do vento. Assim, observa-se em períodos de grande aporte continental, ou seja, em períodos de alta pluviosidade, marcados por uma grande descarga fluvial, a dispersão dessa feição sobre a plataforma continental, se estendendo além da desembocadura dos rios e estuários, atingindo profundidade média de 6 m.

A descarga fluvial é de fundamental importância para a biogeoquímica dos oceanos, sendo a rota dominante de transporte de materiais dos ambientes terrestres para os marinhos (GEYER *et al.*, 2004), desempenhando importante papel na produtividade primária, hidrologia e estabilidade termodinâmica do oceano costeiro, afetando também a distribuição de sedimentos e poluentes (MULLER-KARGER *et al.*, 1995; DZWONKOWSKI e YAN, 2005).

Durante o período estudado (ano de 2009) a pluviosidade total na localidade de Fortim, foi de 1879 mm, um valor bem acima da média histórica (924 mm) com chuvas ocorrendo desde janeiro até o mês de agosto, resultando em altas vazões fluviais, que caracteriza o ano de 2009 como atípico. Segundo Dias (2011), no período de amostragem, a bacia de drenagem do rio Jaguaribe exportou para o

estuário um volume total de água de  $55 \times 10^6 \text{ m}^3$ , que somando aos  $42 \times 10^6 \text{ m}^3$  referentes ao sistema estuarino, exportaram  $97 \times 10^6 \text{ m}^3$  de água para a plataforma continental interna (PCI). O reflexo direto do volume de água exportado do estuário para a PCI foi a formação da pluma estuarina sobre a plataforma continental adjacente ao estuário no período de amostragem, que chegou a distância de 6 Km da costa, ocupando os três primeiros metros de coluna d'água, gerando rebaixamento do topo da massa de água costeira.

Foi observado, ainda que, durante a estação de chuva, a PCI apresentou águas mais quentes e menos salinas, devido ao intenso aporte fluvial, promovendo a formação de variações verticais maiores de temperatura e salinidade (termoclina e haloclina). O transporte de sal esteve predominantemente ligado aos processos de natureza advectiva (descarga fluvial) para as interfaces zona de maré do rio/ zona de mistura (ZR/ZM) e zona de mistura/ zona costeira (ZM/ZC), demonstrando a forte influência fluvial durante a estação de chuva. Dias (2011) relata ainda que a distribuição espacial de material particulado em suspensão (MPS) no estuário do Rio Jaguaribe na estação chuvosa mostra maiores concentrações de MPS ao longo do canal estuarino, variando de 66,8 a 75,4  $\text{mg L}^{-1}$ , com média de 72,3  $\text{mg L}^{-1}$  para a interface ZR/ZM. Para a interface ZM/ZC, as concentrações observadas de MPS foram de 54,8 a 81,4  $\text{mg l}^{-1}$ , com média de 74,8  $\text{mg l}^{-1}$ . Na PCI, as concentrações variaram entre 21,9 e 62,2  $\text{mg L}^{-1}$ , com valores médios de 39,7  $\text{mg L}^{-1}$ . A elevada concentração de MPS está associada ao elevado volume hídrico observado nesta estação, resultando na formação de uma pluma de MPS na PCI (Figura 3.2).

**Figura 3.2** - Imagens da pluma estuarina do rio Jaguaribe, ressaltando a entrada de água estuarina na Plataforma Continental Nordeste do Brasil para o período amostrado no ano de 2009. (Foto: Soares).



## 4 METODOLOGIA

A área em estudo é composta por três segmentos da interface continente-oceano na região do rio Jaguaribe, litoral do Ceará, Nordeste brasileiro: 1) solos da bacia inferior do rio Jaguaribe; 2) Zona de Mistura (ZM) do estuário do rio Jaguaribe: compreendendo 9 pontos, três no município de Aracati - região com maior influência fluvial e 6 pontos no município de Fortim - região com maior influência marinha; 3) pluma estuarina que, delimita a camada limite da Zona costeira (ZC). As campanhas de amostragem foram realizadas em anos distintos, porém ambas as amostragens foram feitas durante o período chuvoso, que caracteriza a quadra invernal no estado do Ceará.

A área de estudo está inserida no litoral leste do Estado do Ceará, no semi-árido da região Nordeste do Brasil, e está compreendida entre os municípios de Itaiçaba e Fortim, na porção inferior do rio Jaguaribe.

### **4.1 AMOSTRAGEM DOS SOLOS (JANEIRO DE 2009) E SEDIMENTOS (MAIO DE 2009)**

Na região da bacia inferior do rio Jaguaribe, foram distribuídas 25 estações amostrais de solos (Figura 4.1), cobrindo uma área de aproximadamente 480 km<sup>2</sup>, buscando contemplar a avaliação dos diferentes solos sob diferentes usos.

Foram amostrados solos superficiais, com profundidade de até 10 cm, representando amostras compostas de três subalíquotas amostradas em três diferentes pontos distanciados entre si a uma distância de aproximadamente meio metro. As amostras foram estocadas em saco plástico. A classificação dos solos

vista na Tabela 4.1 foi realizada com base no mapa de classificação dos solos proposto pelo manual de solos da Embrapa (2005).

**Tabela 4.1** - Tipo de solo e o correspondente uso do solo na área de amostragem.

Pontos de amostragem	Tipo de solo	Uso do solo
<b>Fortim</b>		
SF <sub>1</sub>	Nq	Mata de Tabuleiro
SF <sub>2</sub>	Nq	Mata de Tabuleiro
SF <sub>3</sub>	Nq	Carnaubal/Mata de transição
SF <sub>4</sub>	Nq	Coqueiral
SF <sub>5</sub>	Gs	Plantação Antiga de Cajueiro
SF <sub>6</sub>	Gs	Mata de Tabuleiro
SF <sub>7</sub>	Nf	Pasto
SF <sub>8</sub>	Dn	Ausente
SF <sub>9</sub>	Gs	Carnaubal
<b>Itaiçaba</b>		
SI <sub>1</sub>	Nq	Mata de Tabuleiro
SI <sub>2</sub>	Nq	Caatinga
SI <sub>3</sub>	Nf	Pomar Antigo de Cajueiro
SI <sub>4</sub>	AVA	Agricultura de Cajueiro
SI <sub>5</sub>	AVA	Agricultura de Caju
SI <sub>6</sub>	PLh	Mata de Caatinga
SI <sub>7</sub>	PLh	Mata de caatinga
SI <sub>8</sub>	AVA	Agricultura de Caju
SI <sub>9</sub>	Nf	Pasto/Carnaúba
SI <sub>10</sub>	Nf	Caatinga
SI <sub>11</sub>	Gs	Carnaubal
SI <sub>12</sub>	Nq	Mata de Tabuleiro Costeiro
SI <sub>13</sub>	Nq	Mata de Tabuleiro
SI <sub>14</sub>	Nq	Resquício de Carnaubal
SI <sub>15</sub>	Nq	Pasto
SI <sub>16</sub>	Nq	Carnaubal

**Dn**-Dunas; **Nq**-Neossolo quartizarênico; **Gs**-Gleissolo sálico; **Nf**-Neossolo flúvico; **AVA**-Argissolo Vermelho Amarelo; **PLh**-Planossolo háplico;

As estações amostrais de sedimentos foram distribuídas em três regiões diferentes. No estuário interno, seis estações foram distribuídas no canal estuarino do rio Jaguaribe, delimitadas entre as coordenadas de 4°26'84"S e 4°31'46"S de latitude, e de 37°47'23"W e 37°47'19"W de longitude, em regiões que compreendem as cidades de Aracati (estuário superior - ES) e de Fortim (estuário inferior - EI). As amostragens foram realizadas no sentido foz-Aracati, na margem esquerda (coberta por mangue), no meio (canal principal do rio) e na margem direita (ocupação populacional). Em cada estação foram feitas amostragens de sedimento estuarino em triplicata, com amostrador tipo *Van Veen*, totalizando dezoito amostras que

foram estocadas em saco plástico e acondicionadas caixa térmica para análise posterior.

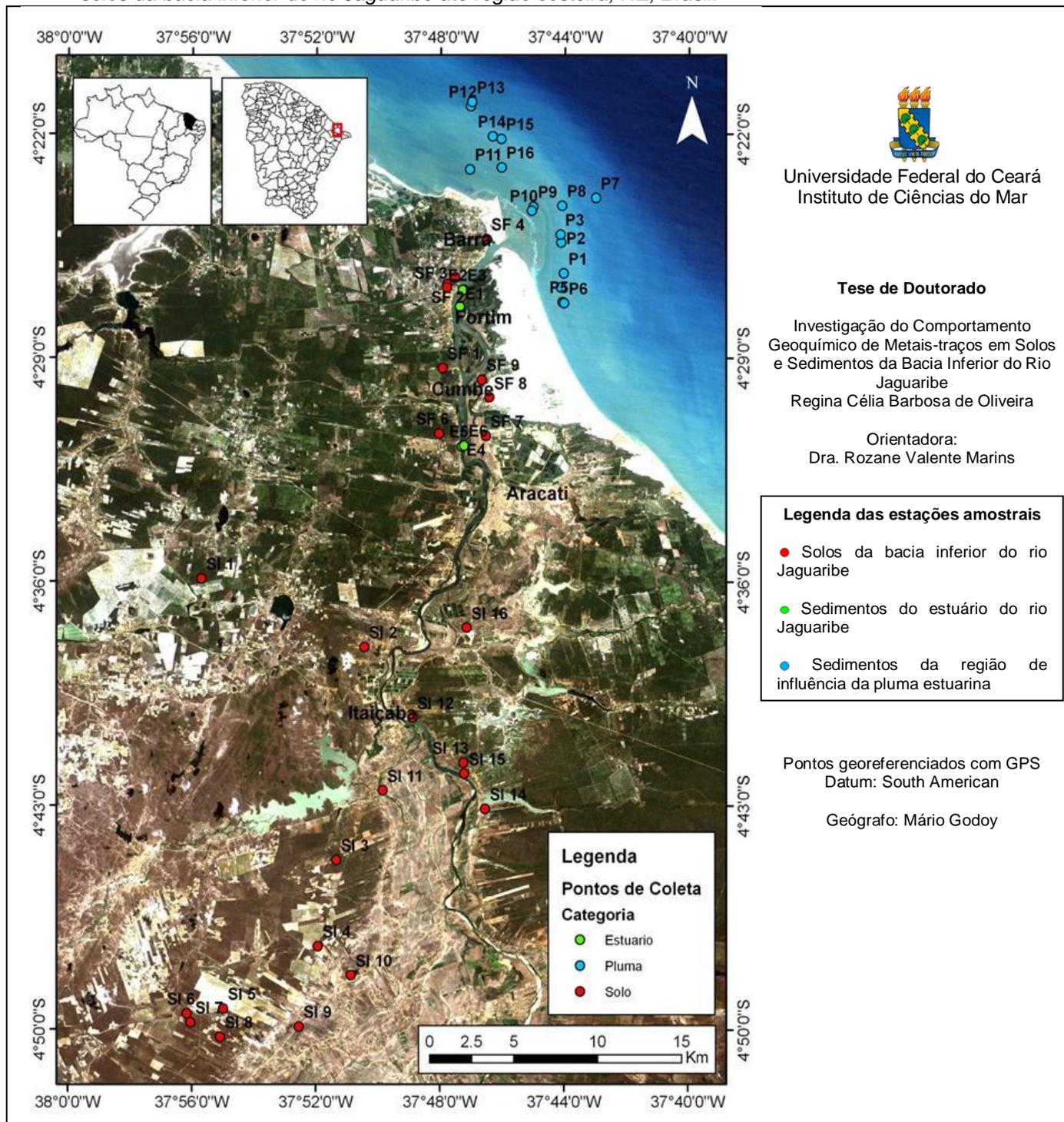
Dezesseis estações foram distribuídas na zona de influência da pluma estuarina (estuário externo), em 5 radiais perpendiculares à direção média da isóbata de 10, e delimitadas pelas coordenadas de 42°10'71"S e 42°58'20"S de latitude, e de 37°44'25" e 37°47'42"W de longitude. As amostras compostas de três subalíquotas, foram coletadas com amostrador tipo van Veen. O sedimento foi acondicionado em saco plástico e mantido resfriado em caixa térmica até a chegada ao laboratório, onde passou por um pré-tratamento para posterior análise.

Embora a amostragem tenha sido superficial, a profundidade de amostragem dos sedimentos com *Van Veen* integra as transformações ocorridas nos últimos dez anos. Assim, apesar de ter ocorrido deslocamento físico da massa d'água do estuário do rio Jaguaribe para a zona de influência da pluma estuarina, observado por Dias (2011), para o ano de 2009, é possível manter a divisão do estuário em zona superior e média facilitando a diferenciação das duas zonas amostradas dentro do estuário.

A distribuição amostral das duas áreas estuarinas pode ser visualizada na Figura 4.1, em conjunto com a distribuição amostral dos solos.

A Figura 4.2 ilustra a cobertura dos solos amostrados na bacia inferior do Baixo Jaguaribe e a Figura 4.3 ilustra as margens do rio Jaguaribe ocupado por vegetação de mangue (margem esquerda) e habitações populacionais (margem direita).

**Figura 4.1** - Mapa de localização da área de estudo compreendendo as estações amostrais desde os solos da bacia inferior do rio Jaguaribe até região costeira, NE, Brasil.



**Figura 4.2** - Cobertura dos solos na bacia inferior do rio Jaguaribe. a- pasto; b- Caatinga; c - plantação de cajueiro; d - plantação de carnaúba ; e - vegetação de duna e f - Mata de Tabuleiro.



**(a)**



**(b)**



**(c)**



**(d)**



**(e)**



**(f)**

**Figura 4.3** - Imagens do rio Jaguaribe, enfatizando a cobertura de mangue à margem esquerda e a ocupação populacional à margem direita (Fotos: Laboratório de Biogeoquímica Costeira).



## 4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

No preparo de todas as soluções foram utilizados reagentes de grau analítico, de procedência Merck ou Vetec. Utilizou-se, no preparo das amostras e soluções, água ultra-pura produzida por um sistema deionizador Milli-Q Plus (Millipore) que utiliza a troca de íons na purificação, apresentando resistividade de 18 mΩ cm a 25 °C. Ácido nítrico 65% v/v (Merck), utilizado na extração parcial das amostras e no preparo das curvas de calibração dos instrumentos, foi bidestilado abaixo do ponto de ebulição, em destilador de quartzo modelo MA075 (Marconi) para purificação do mesmo.

A determinação dos metais-traços presentes nas amostras em baixas concentrações exige que o material utilizado para estocagem de amostras e soluções seja livre de contaminantes. Assim, toda a vidraria e frascos utilizados no decorrer das análises foram previamente descontaminados em solução de extran 10% por 12 h, seguida de solução de HNO<sub>3</sub> 10%, por 24 h. No caso particular dos frascos utilizados para análise em ICP-MS, foram utilizadas duas soluções de HNO<sub>3</sub> nas concentrações de 2 mol dm<sup>-3</sup> e 1 mol dm<sup>-3</sup>. Após imersão em solução ácida, todos os materiais foram enxaguados com água deionizada.

### 4.3 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação dos metais-traços foi realizada por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), usando equipamento Varian modelo ICP-MS 820-MS, com introdução da amostra por nebulização pneumática, empregando nebulizador concêntrico, acoplado à câmara de nebulização Scott. Argônio com pureza de 99,999% foi utilizado para formação do plasma, como gás de nebulização e auxiliar. As condições de operação do plasma e os parâmetros de aquisição dos dados são apresentados na Tabela 4.2, os quais foram otimizados ou utilizados conforme recomendação do fabricante (*Operation Manual*, Varian 810/820-MS).

Os isótopos monitorados no ICP-MS foram:  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$  e  $^{208}\text{Pb}$ . A calibração do equipamento foi feita por curva de calibração externa com padrão interno Índio ( $^{115}\text{In}$ ). A correção de interferências foi feita pelo próprio equipamento, com uso de equações de correção.

**Tabela 4.2** - Condições operacionais do ICP-MS.

<b>Condições do plasma</b>	
Potência de radio-frequência	1,35 W
Vazão do gás do plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	1,8 L min <sup>-1</sup>
Vazão do <i>Sheath</i> gás	0,15 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás de nebulização	1,0 L min <sup>-1</sup>
Profundidade do amostrador	7,5 mm
<b>Dados de aquisição</b>	
Medida do sinal	<i>Segmented scan</i>
Leituras por replicatas	10
Replicatas por amostra	3

Os elementos maiores (Al, Fe e Mn) foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (AAS), usando espectrômetro modelo AA-6200 da marca Shimadzu. Uma mistura de ar-acetileno foi utilizada para geração da chama nas determinações de Fe e Mn, para determinação de Al foi utilizada mistura de acetileno-óxido nitroso. Na Tabela 4.3 são apresentados os parâmetros instrumentais empregados na determinação dos metais por AAS. Cada elemento foi determinado nos comprimentos de onda

específicos e característicos de cada metal, utilizando lâmpadas de catodo oco (Hamamatsu Photonics).

**Tabela 4.3 - Parâmetros instrumentais do AAS.**

Parâmetros operacionais	Elemento		
	Al	Fe	Mn
Gás combustível	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Gás oxidante	N <sub>2</sub> O	ar	ar
Vazão do gás combustível / L.min <sup>-1</sup>	7,0	2,2	2,0
Corrente da lâmpada / mA	10	12	10
Comprimento de onda / nm	309,3	248,3	279,5

A matéria orgânica e a CTC do solo foram determinadas utilizando bureta digital Titrette class A precision (BRAND). Para determinação de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> foi utilizado fotômetro de chama modelo B462 (Micronal<sup>®</sup>). Análise granulométrica das amostras foi realizada empregando-se agitador mecânico (*rot-up*).

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS DO BAIXO JAGUARIBE

Inicialmente foi feita a caracterização dos solos da bacia inferior do rio Jaguaribe, com a perspectiva de estabelecer relações geoquímicas entre os metais em estudo e as propriedades físicas e químicas do solo, que por sua vez podem interferir no aporte de metais para o estuário, frente a mudanças nas condições ambientais.

Em laboratório, foram realizadas análises físicas e químicas para caracterização dos solos, como CTC, pH, análise granulométrica, teor de matéria orgânica e teor de metais. Para tanto, as amostras passaram por processamento para garantir a homogeneização das mesmas.

##### 4.4.1 Processamento das amostras

Em laboratório, as amostras passaram por secagem em estufa a 60 °C por 24 h. Após secagem foi realizado quartamento, que consiste na homogeneização da amostra e sub-amostragem. Em seguida, as amostras foram maceradas para desagregação do material e estocadas em vasilhames de plásticos fechados. Para a caracterização dos solos usou-se a fração

granulométrica < 2 mm. A determinação dos metais e da matéria orgânica também foi feita na fração < 0,063 mm para efeito de comparação com as determinações no sedimento, em cujas amostras também foram determinados os teores de metais e de matéria orgânica nesta mesma fração.

#### **4.4.2 Análise granulométrica dos solos**

A distribuição granulométrica dos constituintes dos solos foi determinada por peneiramento utilizando agitador mecânico (rot-up) por dez minutos onde cada amostra foi disposta em conjunto de doze peneiras com abertura que variam de 7 a 230 Mesh. Nesse processo separam-se as frações cascalho (> 2,00 mm), areia (de 0,062 mm a 2,00 mm) e finos (silte + argila, < 0,062 mm).

#### **4.4.3 Determinação do pH, CTC e percentagem de saturação de bases (V%) do solos**

Análises químicas para caracterização dos solos foram realizadas na fração < 2,00 mm. O pH, teores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , acidez potencial ( $\text{H}^+$  +  $\text{Al}^{3+}$ ) e capacidade de troca catiônica (CTC) foram obtidos segundo os métodos da Embrapa (1999), descritos a seguir.

O pH dos solos foi determinado com pHmetro ORION modelo 250, calibrado com soluções de pH 4 e 7, após adição de 25 mL de água deionizada a 10 mL de solo, cuja mistura ficou sob agitação por 1 minuto seguida de repouso por 1h. Em seguida a solução foi agitada novamente dando início as medidas de pH.

Para extração dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foram adicionados 100 mL de solução KCl  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  a 10 mL de amostra de solo. A mistura ficou sob agitação mecânica por 15 minutos e em repouso por 12 h. Em seguida foram retiradas 3 alíquotas de 25 mL para determinação dos íons. A determinação direta de  $\text{Ca}^{2+}$  foi realizada por titulação, em meio básico (pH 13), com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)  $0,0125 \text{ mol dm}^{-3}$ , utilizando sal de sódio (calcon) como indicador. A determinação de  $\text{Mg}^{2+}$  foi obtida por subtração do teor de  $\text{Ca}^{2+}$  previamente determinado da concentração de  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

determinada por titulação com EDTA 0,0125 mol dm<sup>-3</sup>, utilizando negro de eriocromo T como indicador (pH 10). 10 mL de solos foram usados para extração dos íons Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> com solução Mehlich (HCl 0,05 mol dm<sup>-3</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol dm<sup>-3</sup>). A mistura ficou sob agitação por 15 minutos e em repouso por 12 h. Os íons foram determinados por espectrofotometria de chama, através de espectrofotômetro. A quantificação de todas as bases trocáveis (S) foi feita com base na Equação 4.1.

$$S = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+} + Na^{+} \quad (4.1)$$

Para determinação da acidez potencial (H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>), foram adicionados 100 mL de solução BaCl<sub>2</sub> mol dm<sup>-3</sup> a 10 g de solo para promover a extração dos íons em repouso *over night*. Em seguida, foi feita titulação com NaOH 0,025 mol dm<sup>-3</sup>, utilizando fenolftaleína como indicador. A Equação 4.2 foi utilizada para quantificar o teor de H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>.

$$H^{+} + Al^{3+} \left( \frac{cmol}{kg} \right) = V * 0,5 \quad (4.2)$$

Onde V é o volume gasto na titulação.

A CTC do solo foi calculada pela Equação 4.3.

$$CTC = S + H^{+} + Al^{3+} \quad (4.3)$$

Todas as medidas volumétricas foram feitas em triplicata.

A percentagem de saturação de bases dos solos foi calculada a partir da Equação 4.4.

$$V\% = \frac{S}{CTC} \times 100 \quad (4.4)$$

#### 4.4.4 Determinação da matéria orgânica disponível dos solos (MO)

A matéria orgânica tem papel fundamental no ciclo geoquímico da maioria dos metais-traços que se depositam nos sedimentos e pode ser usada como indicador de ambiente deposicional e de processos sedimentares (SERALATHAN *et al.*, 1993 *apud* WU *et al.*, 2011).

A matéria orgânica lábil dos solos foi determinada pelo método volumétrico da Embrapa (1999) em ambas as frações < 2 mm e < 0,063 mm para solos. Nesse método o carbono da matéria orgânica da amostra é oxidado a CO<sub>2</sub> e o Cr<sup>6+</sup> da solução extratora foi reduzido a Cr<sup>3+</sup>. Na sequência, fez-se a titulação do excesso de dicromato pelo sulfato ferroso amoniacal.

No procedimento de extração, 10 mL de solução K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,2 mol dm<sup>-3</sup> foram adicionados a 0,5 g de solo. A mistura foi aquecida até fervura durante 5 minutos. Em seguida, adicionou-se 80 mL de água deionizada e a solução foi titulada com Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. A Equação 4.4 foi utilizada para quantificar o teor de MO.

$$MO \text{ (} \mu\text{g.kg}^{-1} \text{)} = 0,06xV \text{ (} 40 - V_a \cdot x \cdot f \text{)} \quad (4.4)$$

Onde: V é o volume de dicromato utilizado; V<sub>a</sub> é o volume de sulfato ferroso gasto na titulação, f = 40/volume de sulfato ferroso gasto na titulação do branco; e 0,06 é o fator de correção, decorrente das alíquotas tomadas.

#### 4.4.5 Determinação dos metais nos solos

##### 4.4.5.1 Extração ácida das amostras

Para a determinação dos metais, nas frações < 2 mm e < 0,063 mm nos solos, pesou-se numa balança analítica modelo AX 200 (SHIMADZU) 0,5 g de amostra em tubos digestores de teflon, fazendo-se a duplicada de cada amostra. Em seguida, foi feita a extração parcial das amostras utilizando 10 mL de HNO<sub>3</sub> em digestor de microondas MARSXpress-CEM, segundo o método

USEPA 3051A (2007). Os parâmetros utilizados na extração estão expostos na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** – Parâmetros utilizados na programação do forno digestor de micro-ondas para extração parcial das amostras de solo e de sedimento, para quantificação dos metais.

Estágio	1
T / °C	175 ± 5
Potência / W	1600
t <sub>rampa</sub> / min	5,5
t <sub>permanência</sub> / min	4,5

#### 4.4.5.2 Recuperação das medidas de metais

A exatidão das análises foi testada mediante determinação dos analitos em material certificado *Standard Reference Material* 1646A (NIST), em paralelo às medidas na amostra. O limite de detecção do método para os metais foi determinado, de acordo com *Standard Methods* e com *INMETRO*, a partir de sete determinações dos respectivos brancos de análise com suporte, respectivamente nas Equações 4.5 e 4.6.

$$\text{Standard Methods:} \quad LD = 3,14 \times s \quad (4.5)$$

$$\text{INMETRO:} \quad LD = M + 3 \times s \quad (4.6)$$

Onde: s é o desvio padrão das medidas dos brancos e M a média da concentração dos metais nos brancos de amostra.

#### 4.4.5.3 Quantificação dos metais

A concentração dos metais-traços foi obtida por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado. Já os elementos maiores (Al, Fe e Mn) foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica de chama. Em ambas as análises, as medidas foram feitas usando-se curvas de calibração a partir da medida de soluções-padrão em diferentes diluições. Para o ICP-MS, foi utilizada solução padrão de calibração para elementos de transição em matriz de HNO<sub>3</sub> 10% (*AccuStandard*) e no caso da AAS foram

utilizadas soluções padrão uni elementares em matriz  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  (Merck).

#### ***4.4.6 Tratamento estatístico das variáveis dos solos***

Neste trabalho foram empregadas técnicas exploratórias para obter informações relevantes sobre o conjunto de dados. O principal objetivo dessa técnica é reduzir as séries de dados e obter possíveis relações entre as variáveis. As duas técnicas exploratórias usadas neste trabalho foram: Análise de agrupamento e Matriz de correlação de Pearson ( $r=0,05$ ). Análise de agrupamento é uma excelente ferramenta para análise preliminar dos dados. Nesta técnica os dados foram padronizados para evitar interferências de diferentes unidades. Todos os testes estatísticos foram manipulados através do programa Statsoft. Inc. (2002) – STATISTICA versão 7.0.

#### ***4.4.7 Determinação dos metais e da matéria orgânica disponível na fração fina dos solos***

Na fração  $< 0,063 \text{ mm}$  das amostras de solo, realizou-se a determinação de metais e MO semelhante os itens 4.4.4 e 4.4.5 para uma comparação do comportamento geoquímico dos metais-traços nos solos da bacia inferior do rio Jaguaribe, no sedimento estuarino e na pluma estuarina.

#### ***4.4.8 Tratamento estatístico na fração fina dos solos***

Foi realizado tratamento estatístico das variáveis dos solos na fração fina, semelhante ao descrito no item 4.4.6, para efeito de comparação entre os dados dos solos e dos sedimentos.

#### **4.5 DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA E VARIÁVEIS HIDROQUÍMICAS AO LONGO DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE**

As amostras de sedimentos passaram pelo mesmo processamento a que foram submetidas as amostras de solos descrito no item 4.4.1. Em seguida a matéria orgânica disponível dos sedimentos estuarinos foi determinada pelo método da Embrapa (1999).

Os parâmetros hidroquímicos das áreas de amostragem de sedimentos foram determinados *in situ*, na camada superficial da coluna d'água. O pH foi determinado com pHmetro ORION modelo 250, calibrado com soluções de pH 7 e 10. Oxigênio dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), percentual de saturação de oxigênio dissolvido (%), salinidade (US) e temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) foram determinados com auxílio da sonda YSI 85 – Yellow Springs Instrument Company, Ohio/USA, previamente calibrada com solução de  $\text{O}_2$  *probe solution*.

#### **4.6 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS ESTUARINOS**

O procedimento para a análise granulométrica dos sedimentos foi semelhante ao realizado para as amostras de solo, descrito no subitem 4.4.2.

#### **4.7 DETERMINAÇÃO DOS METAIS NOS SEDIMENTOS AO LONGO DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE**

Nos sedimentos, a concentração de metais-traços pode variar de acordo com a razão de deposição dos metais, razão de sedimentação das partículas, natureza e tamanho das partículas e a presença ou ausência de matéria orgânica e espécies complexantes (JESUS *et al.*, 2004). Devido à complexidade destas associações, este trabalho pretende estudar apenas a distribuição dos metais, matéria orgânica e tamanho das partículas ao longo do sistema estuarino do rio Jaguaribe, com inferências sobre o seu comportamento geoquímico, que permite avaliar quais metais apresentam-se potencialmente disponíveis no estuário, e conseqüentemente podem ser

lançados na região costeira, em períodos de maior aporte continental para o oceano. Além de comparativamente refletir se há alterações geoquímicas significativas destes teores relacionadas, muito provavelmente aos determinados em solos da bacia inferior do Jaguaribe.

Nos sedimentos amostrados no estuário superior (Aracati) e inferior (Fortim) e no estuário externo (pluma estuarina) do rio Jaguaribe foram feitas análises granulométricas por peneiramento em agitador mecânico, determinação da matéria orgânica pelo método volumétrico da Embrapa (1999) e de metais por AAS ou ICP-MS. As análises de metais-traços e de matéria orgânica foram realizadas apenas para amostras que apresentaram fração menor que 0,063 mm, excluindo-se aquelas cuja fração < 0,063 mm era ausente. Os resultados das análises de metais e matéria orgânica serão apresentados apenas para amostras de sedimento estuarino cuja fração <0,063 foi quantificável. Já para a pluma estuarina foram excluídos os pontos P<sub>2</sub>, P<sub>8</sub> e P<sub>11</sub>, que não apresentaram fração < 0,063mm. A escolha da fração < 0,063 mm foi baseada no fato de essa fração ser mais próxima à do material carregado em suspensão, sistema mais importante para o transporte de sedimentos, responsável pelos principais processos de adsorção de metais-traços e que melhor deveria refletir o transporte de materiais do solo para o oceano e suas alterações geoquímicas no ambiente estuarino (CHEN *et al.*, 1994 *apud* ZHENG *et al.*, 2008).

#### **4.8 COMPARAÇÃO ENTRE A PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS AO LONGO DA BACIA INFERIOR DO RIO JAGUARIBE**

Após uma avaliação crítica dos métodos de extração sequencial apresentados na literatura, optamos por utilizar o método de Ahnstrom e Parker (1994) para avaliar a distribuição dos metais nas diferentes formas químicas presentes nos solos em estudo, uma vez que esse método mostrou-se adequado para o fracionamento de metais em solos e sedimentos de regiões tropicais e inclui a fração carbonática como carreadora desses metais.

As extrações sequenciais foram realizadas em duplicata, usando 4 g de três amostras compostas, sendo uma de solo, uma de sedimento estuarino e

uma de sedimento da pluma. A composição das amostras foi realizada pesando-se massas equivalentes de cada subamostras, tanto para os solos como para os sedimentos, buscando-se reduzir o tempo de análise, já que foi observado pequeno desvio na média geral da concentração dos metais nos solos e nos sedimentos. As amostras foram colocadas em tubos de centrífuga e misturadas em etapas sequenciais com os reagentes apropriados. Entre cada extração sucessiva, o resíduo foi suspenso em 5 mL de NaCl  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , para remoção da solução remanescente das etapas anteriores e minimizar a readsorção dos metais. O sobrenadante foi adicionado ao extrator anterior.

O fracionamento consistiu de 5 etapas em sequência, destinadas à extração dos metais em cada uma das frações. Os sobrenadantes de frações F1 a F3 foram acidificados com  $\text{HNO}_3$  1% e os sólidos residuais foram preservados para extrações subsequentes, conforme descrito a seguir. Após a extração sequencial, a determinação dos metais foi realizada por absorção atômica de chama, em cada uma das frações.

1. Fração trocável+solúvel (F1): as amostras foram equilibradas por 2 h com 15 mL de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , sob agitação em agitador horizontal, a temperatura ambiente;
2. Fração ligada a carbonatos (F2): Após a F1, as amostras reagiram com tampão  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ , pH = 5. A suspensão foi agitada por 5 h, da mesma forma descrita em F1;
3. Fração oxidável (F3): ao resíduo proveniente de F2 foram adicionados 5 mL de NaOCl 5%, ajustado a pH 8,5 com HCl. Os tubos de centrífuga foram levados ao banho maria (90-95 °C), por 30 minutos;
4. Fração reduzível (F4): a extração dos metais ligados aos óxidos foi realizada adicionando-se 20 mL de uma mistura de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  +  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$   $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  +  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  (pH 3), em banho-maria (90-95 °C) por 30 minutos;
5. Fração residual (F5): os metais foram extraídos com  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  1:3 (água régia) modificado do método USEPA 3051A.

A eficiência da extração sequencial (grau de recobrimento) foi testada, pela comparação das concentrações dos metais extraídos em cada etapa da extração sequencial com as concentrações obtidas na extração pseudototal (Equação 4.7). O grau de recobrimento foi utilizado como critério de controle dos resultados obtidos na extração sequencial e estipulou-se o limite de erro tolerável igual a  $\pm 25\%$ .

$$\text{Recuperação}(\%) = \frac{\sum M_{\text{frações}}}{M_{\text{extração (pseudototal)}}} * 100 \quad (4.7)$$

Onde:  $M_{\text{frações}}$  corresponde a concentração dos metais obtida em cada fração da sequencial e  $M_{\text{extração(pseudototal)}}$  corresponde a concentração dos metais obtida na extração pseudototal com água régia.

Para a extração pseudototal dos metais no padrão certificado 1646A, foram testados o método USEPA 3051A que recomenda a adição de 9,0 mL de  $\text{HNO}_3$  + 3 mL de HCl, com programação do microondas semelhante a utilizada na extração parcial, e o método 3051A modificado. A modificação consistiu em usar  $\text{HNO}_3$  : HCL na proporção 1:3 (água régia) e a mesma programação do microondas. Analisando os resultados de recuperação dos metais no material certificado, verificou-se que o método USEPA3051A modificado apresentou maior recuperação dos metais, obtendo-se 96,4; 111,0; 113,7 e 117,9% de recuperação, respectivamente para Cu, Zn, Fe e Mn. Em contrapartida as recuperações obtidas para os mesmos metais, nessa mesma sequência, utilizando o método USEPA 3051A convencional foram 77,5; 64,2; 15,7 e 44,5%, respectivamente. Assim, optou-se por utilizar o método 3051A modificado para a extração pseudototal dos metais nas amostras submetidas à extração sequencial. O mesmo método também foi utilizado para a extração da fração residual.

#### 4.9 FATOR DE ENRIQUECIMENTO DOS METAIS-TRAÇOS

O fator de enriquecimento foi utilizado para detectar e quantificar concentrações anômalas dos metais em sedimentos. Neste trabalho, o teor de alumínio foi usado para normalizar a concentração dos elementos metálicos nos solos e sedimentos da bacia inferior do rio Jaguaribe, devido ao fato de alumino-silicatos serem os principais constituintes da fração fina dos sedimentos, com a qual os traços de metais estão associados, além de apresentar comportamento conservativo (WINDOW *et al.*, 1989; SALOMONS, 1984).

O fator de enriquecimento (FE) foi calculado para os metais-traços de acordo com a seguinte equação 5.3.

$$FE = \frac{m_x / m_i}{m_{refx} / m_{refi}} \quad (4.8)$$

onde:

$m_x$  = concentração do metal no sedimento da área em estudo

$m_i$  = concentração do alumínio no sedimento da área em estudo

$m_{refx}$  = concentração do metal no folhelho médio

$m_{refi}$  = concentração do alumínio no folhelho médio

A utilização do folhelho é devido a sua abundância, visto que é a rocha sedimentar predominante na crosta terrestre, composta por silte, argila e matéria orgânica lamosa, apresentando aspecto estratificado (SALOMONS, 1984). Foram calculados os valores de FE para os metais Cr, Pb, Zn, Cu e Ni nos solos, nos sedimentos do estuário superior e inferior, e da pluma estuarina.

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS DO BAIXO JAGUARIBE

### 5.1.1 *Análise granulométrica*

As propriedades físicas e químicas selecionadas para caracterizar as amostras de solo foram pH, CTC, saturação de bases trocáveis e teor de matéria orgânica, além do teor de metais. As propriedades químicas foram medidas na fração < 2 mm. Os valores de cada uma dessas propriedades para diferentes amostras de solo estão apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2.

Aproximadamente 12% das amostras possuem entre 15 e 25% de finos. A maior parte dos solos de Fortim (78%) apresenta teores de areia maior que 90%. Apenas o Neossolo flúvico e Gleissolo sálico apresentam composição arenosa inferior a 90%. Em Itaiçaba 70% dos solos têm composição arenosa superior a 90%. A exceção são Neossolo quartzarênico, Nossolo flúvico e Gleissolo sálico. Se considerarmos os teores médios desses constituintes, os solos são de textura predominantemente arenosa, com valores variando entre 62,3 e 99,4% de areia.

**Tabela 5.1** - Distribuição granulométrica das amostras de solo da bacia inferior do rio Jaguaribe.

	Solo	%Cascalho	% Finos (silte + argila)	% Areia
<b>Fortim</b>				
SF <sub>1</sub>	Nq	0,1	0,4	99,4
SF <sub>2</sub>	Nq	0,00	2,9	97,1
SF <sub>3</sub>	Nq	0,4	0,4	99,2
SF <sub>4</sub>	Nq	0,1	2,3	97,6
SF <sub>5</sub>	Gs	0,0	1,3	98,7
SF <sub>6</sub>	Gs	0,4	0,7	98,8
SF <sub>7</sub>	Nf	1,4	22,6	76,0
SF <sub>8</sub>	Dn	0,0	0,6	99,4
SF <sub>9</sub>	Gs	0,0	6,0	44,0
<b>Itaiçaba</b>				
SI <sub>1</sub>	Nq	1,4	0,0	99,6
SI <sub>2</sub>	Nq	29,5	8,2	62,3
SI <sub>3</sub>	Nf	4,1	3,5	92,4
SI <sub>4</sub>	AVA	3,4	3,2	93,4
SI <sub>5</sub>	AVA	1,6	7,2	91,1
SI <sub>6</sub>	PLh	2,9	2,5	94,6
SI <sub>7</sub>	PLh	2,5	3,7	93,8
SI <sub>8</sub>	AVA	1,3	0,3	98,4
SI <sub>9</sub>	Nf	3,4	8,4	88,2
SI <sub>10</sub>	Nf	26,1	6,6	67,2
SI <sub>11</sub>	Gs	11,7	17,0	71,3
SI <sub>12</sub>	Nq	1,4	1,1	97,5
SI <sub>13</sub>	Nq	0,0	1,0	98,9
SI <sub>14</sub>	Nq	3,7	4,8	91,5
SI <sub>15</sub>	Nq	2,0	23,2	74,8
SI <sub>16</sub>	Nq	1,0	5,9	93,1

Dn-Dunas; Nq-Neossolo quartizarênico; Gs-Gleissolo sálico; Nf-Neossolo flúvico; AVA-Argissolo Vermelho Amarelo; PLh-Planossolo háplico;

### 5.1.2 Valores de pH, CTC e V% dos solos

Os valores de pH vistos na Tabela 5.2 mostram que a maior parte das amostras apresentam  $\text{pH} \leq 6$ , com valores muito similares, das quais, apenas 28% apresentam  $\text{pH} \leq 5$ , sendo os solos classificados como moderadamente ácidos.

A CTC está relacionada à quantidade de cátions que o solo pode adsorver, sendo uma característica físico-química do solo de grande relevância para propostas ambientais, visto que a fração de elementos trocáveis em solos ou sedimentos corresponde à fração mais lábil. Esta fração pode ser mais ou menos disponível e pode indicar a origem dos metais-traços (TACK *et al.*, 1995 e ARAN *et al.*, 2008).

**Tabela 5.2 - Características químicas dos solos da bacia inferior do rio Jaguaribe.**

Solo	pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	(H <sup>+</sup> + Al <sup>3+</sup> )	CTC <sup>(1)</sup>	MO <sup>(2)</sup>	
								cmol dm <sup>-3</sup>	%
<b>Fortim</b>									
SF <sub>1</sub>	Nq	7,9	3,2	0,5	4,0	11,0	0,1	18,9	0,5
SF <sub>2</sub>	Nq	7,0	2,3	0,8	6,5	11,5	0,1	21,2	0,3
SF <sub>3</sub>	Nq	4,8	0,8	0,9	26,0	37,5	1,9	67,1	0,8
SF <sub>4</sub>	Nq	5,6	3,0	1,6	5,0	13,0	0,2	22,8	0,5
SF <sub>5</sub>	Gs	6,1	2,4	1,3	5,0	12,5	0,2	21,4	0,4
SF <sub>6</sub>	Gs	6,00	3,1	1,0	8,5	9,0	0,6	22,1	0,6
SF <sub>7</sub>	Nf	5,1	10,2	1,6	28,5	29,5	1,0	70,8	1,3
SF <sub>8</sub>	Dn	5,8	0,6	0,1	1,0	10,0	0,1	11,8	0,0
SF <sub>9</sub>	Gs	5,6	1,8	0,3	39,0	25,5	0,3	66,9	2,0
<b>Itaiçaba</b>									
Sl <sub>1</sub>	Nq	4,8	0,7	0,3	9,0	4,0	0,5	14,5	0,3
Sl <sub>2</sub>	Nq	4,2	2,6	0,9	12,0	13,0	1,0	29,5	0,6
Sl <sub>3</sub>	Nf	4,5	1,2	0,5	10,5	6,0	0,1	18,2	0,1
Sl <sub>4</sub>	AVA	5,0	2,0	0,6	12,0	13,0	0,1	27,8	0,3
Sl <sub>5</sub>	AVA	6,3	2,6	0,3	11,5	13,0	0,2	27,5	0,4
Sl <sub>6</sub>	PLh	6,2	1,4	0,8	12,0	7,0	0,2	21,4	0,2
Sl <sub>7</sub>	PLh	5,7	1,5	0,7	11,0	8,5	0,6	22,2	0,4
Sl <sub>8</sub>	AVA	5,4	1,3	0,8	15,0	12,0	0,2	29,3	0,4
Sl <sub>9</sub>	Nf	5,1	19,1	2,4	23,0	47,5	0,8	92,8	1,7
Sl <sub>10</sub>	Nf	4,9	7,6	1,8	25,0	11,5	1,4	47,3	0,9
Sl <sub>11</sub>	Gs	4,7	24,7	7,9	147,5	36,5	0,4	217,0	0,9
Sl <sub>12</sub>	Nq	5,4	0,6	0,7	11,0	11,5	0,4	24,2	0,5
Sl <sub>13</sub>	Nq	5,2	1,4	0,5	8,0	4,5	0,6	15,0	0,6
Sl <sub>14</sub>	Nq	5,4	31,6	3,8	54,0	26,5	0,3	116,2	0,2
Sl <sub>15</sub>	Nq	6,3	13,9	1,2	17,0	42,0	0,4	74,5	1,2
Sl <sub>16</sub>	Nq	6,4	1,5	1,2	13,5	16,5	0,1	32,8	0,1

(1) CTC – capacidade de troca catiônica; (2) MO indica o teor de matéria orgânica; Dn-Dunas; Nq-Neossolo quartzarênico; Gs-Gleissolo sálico; Nf-Neossolo flúvico; AVA-Argissolo Vermelho Amarelo; PLh-Planossolo háplico;

Valores de CTC para os solos estudados variaram de 11,8 para solos de Duna a 217,0 para Gleissolo sálico, em cmol dm<sup>-3</sup>, valores considerados altos (FADIGAS *et al.*, 2002). Valores de CTC entre 25 e 75 cmol kg<sup>-1</sup> encontrados para solos brasileiros com elevados teores orgânicos (Organossolo, Neossolo litólico, Cambissolo e Gleissolo) são considerados altos em comparação ao valores observados em solos minerais (MORELLI, 1986; VALADARES *et al.*, 2008). Sodré e Costa (2001) determinaram a CTC de solos de Maringá (PR) com caráter argiloso (Latossolo roxo, Solo litólico e Vertissolo), encontrando valores de 10,0 a 31,6 cmol dm<sup>-3</sup>. Valores de CTC entre 3,0 e 107,6 cmol dm<sup>-3</sup> foram obtidos por Alleoni *et al.* (2005) em solos tropicais (Latosolos, Nitossolos e Argissolos) altamente intemperizados. Matos *et al.* (2001)

encontraram valores de CTC de 0,7 a 10,5 cmol kg<sup>-1</sup> em Ultisol e Oxisolo de Viçosa (MG).

Os valores de CTC encontrados para os solos do Baixo Jaguaribe (Tabela 5.2) sugerem capacidade de adsorção física dos metais pelo solo na fração mais lábil, já que quanto maior a CTC, mais sítios de adsorção estarão disponíveis nos colóides do solo para adsorver metais (ALLEONI, 2005; DOMINGUES, 2009).

A soma de bases trocáveis (S) como indicação do número de cargas negativas do colóide que está coberta por cátions foi expressa por  $\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+)$ . Esta fornece a percentagem de saturação de bases (V%) desta CTC, ou seja, indica o percentual dos pontos de troca de cátions que estão ocupados por bases ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$ ), em comparação com os pontos ocupados por  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$ . A saturação por bases foi empregada para distinguir condições de eutrofia e distrofia como no 3º nível categórico do Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SiBCS). Segundo esse sistema de classificação, solos distróficos são solos em que V% é inferior a 50 sendo, portanto bastante ácidos, enquanto solos eutróficos apresentam  $V\% \geq 50$ . Todos os solos amostrados no Baixo Jaguaribe apresentaram V% igual 50%, estando, portanto, incluídos entre os solos de alta saturação por base, solos eutróficos (IBGE, 2007). Solos latossólicos com média e até alta saturação de bases ocorrem em regiões com estação de seca pronunciada, semi-áridas, como nesse estudo (IBGE, 2007).

A acidez dos solos do Baixo Jaguaribe dada por  $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$  não foi superior a 1,9 cmol dm<sup>-3</sup>, e os solos apresentaram caráter eutrófico. O pH dos solos que foi de 5 a 6 no Baixo Jaguaribe, moderadamente ácidos, dão caráter de mobilidade aos metais ligados a oxi-hidróxidos de Fe, Al, uma vez que a presença de oxi-hidróxidos de Fe e Al está condicionada a valores de pH mais elevados (HOOG *et al.*, 1993; HARTER, 1983). Ou seja, as características principais do solo mostraram que estes possuem elevada CTC, pH ligeiramente ácido e provável mobilidade dos metais ligados a óxi-hidróxidos.

### **5.1.3 Teor de matéria orgânica disponível em solos do Baixo Jaguaribe (MO)**

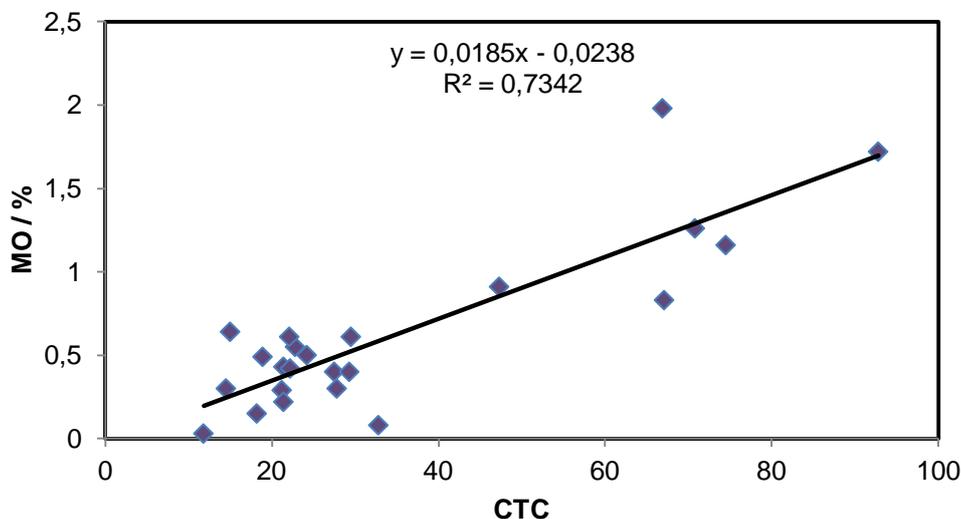
Os teores de MO disponível, vistos na Tabela 5.2 variaram de 0,0% para amostra de areia de Duna a 2,0% em amostra de solo Gleissolo sálico. Em geral os valores de MO obtidos estão baixos com relação aos valores encontrados na literatura. Matos *et al.* (2001) encontraram teores de MO entre 0,3 e 5,7% em Ultissolos e Oxissolos de Viçosa (MG), com tendência de aumento do teor de MO disponível no horizonte superficial dos solos. Gomes *et al.* (2001) quantificaram o teor de MO em Oxissolo, Ultissolo e Alfissolo do Brasil e obtiveram valores variando de 0,3 a 12,3%. Rodríguez *et al.* (2009) quantificaram a MO em solos com diferentes coberturas no distrito de Alcudia Valley, Ciudad Real, Espanha, no entorno de uma antiga mineradora de PbS e ZnS que foi desabilitada em 1923. A MO dos solos variam de acordo com a cobertura dos solos. Em solos aráveis a MO variou entre 1,16 e 2,1%; em solos sob pasto a MO variou de 0,6 a 6,5 % e em solos cobertos por rejeitos a MO variou de 0,4 a 6,8%.

No presente estudo, observou-se que, em Fortim, Nossolo quartzarênico (SF<sub>3</sub>), Neossolo Flúvico (SF<sub>7</sub>) e Gleissolo sálico (SF<sub>9</sub>) sob pasto e carnaubal apresentaram maiores teores de matéria orgânica, respectivamente iguais a 0,8; 1,3 e 2,0%. Na região de Itaiçaba Neossolo flúvico (SF<sub>9</sub>, sob pasto e carnaubal, SF<sub>10</sub> com cobertura de Caatinga), e Neossolo quartzarênico (SF<sub>15</sub>) sob pasto e carnaubal também apresentaram maiores teores de MO, iguais a 1,7; 0,9 e 1,2, respectivamente.

A MO também pode influenciar tanto na CTC, como na adsorção de metais. As cargas de superfície da matéria orgânica são dependentes do pH, sendo que na faixa de pH 4 a 7 as cargas predominantes são negativas. Pelo fato da matéria orgânica apresentar alta carga de superfície e carga negativa dependente do pH, esta pode apresentar em alguns casos um incremento da CTC, isto porque a matéria orgânica tem facilidade de dissociar seus íons em pH baixo (em torno de 3,5). Apesar de apresentar baixos teores, a matéria orgânica provavelmente contribuiu para alta CTC dos solos do Baixo Jaguaribe. Essa tendência pode ser visualizada na Figura 5.1, que ilustra a tendência

linear entre os teores de MO e a CTC dos solos (coeficiente de correlação = 0,73) do Baixo Jaguaribe.

**Figura 5.1** - Correlação entre CTC e MO dos solos do Baixo Jaguaribe.



As altas temperaturas de climas tropicais promovem a mineralização da matéria orgânica originando  $\text{CO}_2$  e água. O  $\text{CO}_2$  presente nas soluções de alteração causa uma leve acidez representada por pH entre 5,5 e 6,0, valores encontrados nesse estudo. Nesses valores de pH, Al e Fe são praticamente insolúveis, predominantemente na forma de óxidos e ou hidróxidos. Mais do que a MO disponível, a matéria orgânica refratária, dominante em solos do semi-árido, pode ter contribuído para a CTC dos solos do Baixo Jaguaribe, uma vez que teores de MO obtidos por queima em mufla, pelo método gravimétrico, nas mesmas amostras de solo de Fortim variaram de 0,1 a 8,9% (BARRETO *et al.*, 2011).

#### **5.1.4 Recuperação das medidas de metais.**

Os níveis de recuperação dos metais para extração utilizando a metodologia USEPA 3051A e quantificação por ICP-MS e AAS foram testados utilizando-se um material de referência certificado (NIST1646A) analisado em triplicata. A recuperação dos metais e os limites de detecção do método estão apresentados na Tabela 5.3. Para a maioria dos metais foi obtida recuperação acima de 60%, exceto para Al (54,4%) e Cr (62,6). A baixa recuperação está

associada à extração apenas parcial desses metais, em virtude de se utilizar apenas HNO<sub>3</sub>, enquanto que na preparação do material certificado foi utilizada a extração total com HNO<sub>3</sub> + HCl que é mais eficiente, uma vez que esses reagentes são capazes de remover também os metais ligados à matriz mineral. Outros autores, Aguiar (2007); Cox e Preda (2003); Cook *et al.* (1997) e Bezerra (2009) também encontraram baixa recuperação para Al e Cr, por exemplo, que são elementos refratários. Entretanto, a extração parcial empregada tem se mostrado adequada para estudos ambientais (AGUIAR *et al.*, 2007).

**Tabela 5.3** - Resultados da análise do material de referência NIST 1646A e limites de detecção dos métodos de quantificação por ICP-MS para os metais-traço,s e AAS para Al, Fe e Mn.

Metal	Concentração μg g <sup>-1</sup>		Recuperação %	LD <sup>(b)</sup> μg g <sup>-1</sup>	LD <sup>(c)</sup> μg g <sup>-1</sup>
	Valor medido <sup>a</sup>	Valor certificado			
Al*	1,25 ± 0,01*	2,30 ± 0,02	54,4	0,23	0,32
Fe*	1,72 ± 0,00*	2,01 ± 0,04	85,7	0,01	0,02
Mn	167,01 ± 0,4	234,50 ± 2,8	71,2	1,07	1,02
Cr	25,59 ± 0,5	40,90 ± 1,9	62,6	0,11	0,11
Pb	10,7 ± 0,1	11,7 ± 1,2	92,0	0,01	0,01
Zn	33,8 ± 0,5	48,9 ± 1,6	70,0	0,52	0,50
Cu	8,19 ± 0,62	10,01 ± 0,34	81,1	0,07	0,05
Ni	-	-	-	0,07	0,05

<sup>(a)</sup> Média e desvio padrão de três replicatas; <sup>(b)</sup> *Standard Methods*; <sup>(c)</sup> *INMETRO*; \* valores em %.

### 5.1.5 Teores de metais em solos

Os teores de metais encontrados nos solos do Baixo Jaguaribe estão apresentados na Tabela 5.4. Os teores de Al, Fe e Mn variaram de 0,1 a 2,2 %; 0,0 a 1,1% e 1,1 a 156,0 μ g<sup>-1</sup>, respectivamente em solos de Fortim. Na região de Itaiçaba os teores de Al, Fe e Mn variaram entre 0,1 e 4,3%; 0,0 e 3,0; 0,2 e 437,8 μ g<sup>-1</sup>, respectivamente. As concentrações dos metais-traços em μ.g<sup>-1</sup> nos solos de Fortim variaram de 0,9 a 29,8 para Cr; 2,0 a 34,8 para Pb; 1,6 a 39,4 para Zn; 0,2 a 9,1 para Cu e 0,1 a 12,3 para Ni. Nos solos de Itaiçaba a concentração destes metais variou de 1,3 a 77,1 para Cr; 0,8 a 71,5 para Pb; 1,4 a 93,4 para Zn; 0,3 a 29,5 para Cu e 0,3 a 33,3 para Ni.

**Tabela 5.4 - Média e desvio padrão das concentrações dos metais nos solos da Bacia inferior do Rio Jaguaribe (n=2).**

Pontos	Tipos de Solo	%		Mn	Cr	Pb $\mu\text{g g}^{-1}$	Zn	Cu	Ni
		Al	Fe						
<b>Fortim</b>									
SF <sub>1</sub>	Nq	0,2 ± 0,0	2,0 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,0	4,8 ± 0,3	0,9 ± 0,1	1,5 ± 0,1	2,7 ± 0,1	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0
SF <sub>2</sub>	Nq	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	10,4 ± 2,5	1,2 ± 0,1	2,7 ± 0,6	2,1 ± 0,8	0,4 ± 0,1	0,2 ± 0,0
SF <sub>3</sub>	Nq	0,3 ± 0,0	0,1 ± 0,0	1,1 ± 0,00	1,3 ± 0,1	2,2 ± 0,2	1,6 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,0
SF <sub>4</sub>	Nq	0,4 ± 0,0	3,0 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,0	1,1 ± 0,02	1,7 ± 0,1	2,3 ± 0,3	2,2 ± 0,2	0,3 ± 0,0	0,2 ± 0,0
SF <sub>5</sub>	Gs	0,3 ± 0,00	0,1 ± 0,0	16,3 ± 1,2	1,2 ± 0,1	2,0 ± 0,1	3,7 ± 0,2	0,5 ± 0,0	0,2 ± 0,0
SF <sub>6</sub>	Gs	0,4 ± 0,0	0,1 ± 0,0	24,9 ± 1,7	2,1 ± 0,0	3,5 ± 0,0	3,2 ± 0,5	0,4 ± 0,0	0,4 ± 0,0
SF <sub>7</sub>	Nf	2,2 ± 0,3	1,1 ± 0,0	115,1 ± 3,1	29,8 ± 3,4	34,8 ± 2,5	2,2 ± 0,0	10,6 ± 1,8	12,3 ± 0,8
SF <sub>8</sub>	Dn	0,1 ± 0,00	4,0 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,0	1,01 ± 0,2	3,0 ± 0,2	2,1 ± 0,1	1,8 ± 0,0	0,2 ± 0,2	0,5 ± 0,0
SF <sub>9</sub>	Gs	2,0 ± 0,1	0,8 ± 0,0	156,3 ± 3,2	21,8 ± 0,7	22,9 ± 0,2	39,4 ± 0,1	9,1 ± 0,6	8,8 ± 0,4
<b>Itaíçaba</b>									
SI <sub>1</sub>	Nq	0,1 ± 0,0	4,0 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,0	1,2 ± 0,4	1,7 ± 0,4	0,8 ± 0,0	2,2 ± 0,0	0,3 ± 0,2	0,4 ± 0,0
SI <sub>2</sub>	Nq	1,0 ± 0,1	3,0 ± 0,1	12,8 ± 0,7	77,1 ± 5,0	5,8 ± 0,4	1,7 ± 0,0	2,6 ± 0,3	2,6 ± 0,2
SI <sub>3</sub>	Nf	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	22,6 ± 2,4	2,9 ± 0,5	3,6 ± 0,4	2,1 ± 0,0	0,5 ± 0,0	1,4 ± 0,0
SI <sub>4</sub>	AVA	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	41,7 ± 4,8	1,8 ± 0,0	3,7 ± 0,3	2,3 ± 0,0	0,6 ± 0,1	3,5 ± 0,1
SI <sub>5</sub>	AVA	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	15,7 ± 0,9	1,7 ± 0,0	2,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,4 ± 0,0
SI <sub>6</sub>	PLh	0,1 ± 0,0	4,0 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,0	50,5 ± 0,9	1,3 ± 0,0	3,0 ± 0,0	1,6 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,4 ± 0,0
SI <sub>7</sub>	PLh	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	178,7 ± 9,2	2,1 ± 0,2	1,3 ± 0,1	2,0 ± 0,2	0,4 ± 0,0	0,3 ± 0,0
SI <sub>8</sub>	AVA	0,1 ± 0,0	0,08 ± 0,0	27,9 ± 0,6	2,7 ± 0,1	2,8 ± 0,1	1,5 ± 0,2	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,1
SI <sub>9</sub>	Nf	2,5 ± 0,1	2,1 ± 0,2	337,1 ± 21,5	67,9 ± 0,0	62,8 ± 1,9	93,4 ± 11,0	29,5 ± 0,4	31,9 ± 0,0
SI <sub>10</sub>	Nf	0,8 ± 0,0	1,4 ± 0,0	21,6 ± 1,8	13,1 ± 1,0	1,5 ± 0,2	29,9 ± 0,1	3,3 ± 0,4	3,2 ± 0,3
SI <sub>11</sub>	Gs	1,7 ± 0,1	1,9 ± 0,2	487,8 ± 12,2	53,6 ± 3,4	45,4 ± 3,1	68,8 ± 11,3	21,8 ± 0,3	27,1 ± 0,6
SI <sub>12</sub>	Nq	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,0	0,2 ± 1,2	5,1 ± 0,4	70,6 ± 5,4	1,8 ± 0,5	13,1 ± 1,6	1,3 ± 0,0
SI <sub>13</sub>	Nq	0,1 ± 0,0	2,9 ± 0,2	0,2 ± 0,0	1,6 ± 0,4	13,3 ± 1,1	1,4 ± 0,1	9,9 ± 1,5	0,3 ± 0,0
SI <sub>14</sub>	Nq	4,3 ± 0,3	2,8 ± 0,3	283,9 ± 24,5	68,3 ± 9,3	71,5 ± 6,6	92,3 ± 16,2	27,6 ± 2,8	33,3 ± 3,4
SI <sub>15</sub>	Nq	1,4 ± 0,2	1,0 ± 0,0	240,4 ± 5,0	31,0 ± 1,2	22,6 ± 0,0	43,8 ± 0,9	10,5 ± 0,7	13,8 ± 1,1
SI <sub>16</sub>	Nq	0,3 ± 0,0	0,2 ± 0,0	19,3 ± 1,0	6,4 ± 0,9	1,8 ± 0,0	31,8 ± 0,0	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,3

Segundo Thornton (1981) e Webber (1981) a concentração de metais no solo pode estar associada aos diferentes tipos de solo, processos de urbanização e usos diferenciados desses solos. Nesse estudo as diferenças observadas mostram que as características físicas e químicas dos solos são as mais significativas na retenção de metais no solo, uma vez que, entre os solos sob atividade antrópica de classes diferentes (Neossolo flúvico, Neossolo quartzarênico, Argissolo vermelho amarelo e Gleissolo sálico) identificados nos pontos SF<sub>3</sub>, SF<sub>4</sub>, SF<sub>5</sub>, SF<sub>7</sub>, SF<sub>9</sub> em Fortim, e SI<sub>9</sub>, SI<sub>3</sub>, SI<sub>5</sub>, SI<sub>8</sub>, SI<sub>11</sub>, SI<sub>14</sub>, SI<sub>15</sub> e SI<sub>16</sub> em Itaiçaba, apenas os solos com maior CTC, teor de finos, Fe e Mn apresentaram concentrações maiores de metais-traços, evidenciando a contribuição natural relativa ao tipo de solo e capacidade de retenção destes solos (Tabelas 5.2 e 5.4). Um caso particular foi observado para Neossolos quartzarênico, teoricamente isentos de atividade antrópica, identificados nos pontos SI<sub>12</sub> e SI<sub>13</sub> e SI<sub>14</sub>, solos com coberturas vegetais de Mata de Tabuleiro e Carnaubal. Esses solos apresentam teores mais altos de Pb e Cu, comparados a outros tipos de solos naturais, provavelmente esse fato deve está associado a uma fonte de emissão difusa.

Esse comportamento está coerente com Fadigas *et al.* (2006) que sugerem que a distribuição das concentrações naturais dos elementos sofre forte influência desses atributos físico-químicos, que estão associadas a processos geoquímicos.

A Tabela 5.5 apresenta as concentrações naturais de metais-traços em solos de diferentes regiões do Brasil e deste estudo, de acordo com os tipos de solo.

**Tabela 5.5 - Teores de metais-traços em solos de diferentes regiões do Brasil.**

Ref.	Solos	Cr	Pb	Zn	Cu	Ni
		mg.kg <sup>-1</sup>				
Fadigas et al. 2006	LAd	1-6	16-4	6-4	3-2	5-2
	LAc	19	40	6	3	5
	NVd	55	19	79	119	35
	CXbe	48	25	44	19	18
Campos et al. 2003	LVd	–	17-3	20-96	23-200	3-27
	LVdf	–	13-5	17-91	13-238	9-45
	LVEf	–	26	41	140	36
	LVAAd	–	13	21	37	13
	LAd	–	16-17	12-26	5-16	10-11
	LAc	–	10	12	3	5
Fadigas et al. 2002	A, LAd e PLh	21, -38,4	–	23,4-26,0	10,6-12,4	10,8-17,1
	LVA e LVAAd	75	–	21,2	8,0	29,9
	LAd	54,5	–	13,5	3,2	13,6
	LAd, AAd, PLh e Plav	9,5-25,3	–	5,4-11,4	1,6-3,1	2,7-7,3
Este estudo	Nq	0,9-77,1	0,8-71,5	1,6-43,8	0,2-27,6	0,1-33,3
	PLh	1,3-2,1	1,3-3,0	16-1,9	0,4	0,3-0,4
	Nf	3,0-67,9	3,6-62,8	2,0-93,4	0,5-29,5	1,4-31,9
	AVA	1,7-2,7	2,3-3,7	1,5-2,3	0,5-0,8	0,5-3,5
	Gs	1,2-53,6	2-45,4	2,2-68,8	0,4-21,8	0,2-27,1
	Dn	3,0	2,1	1,8	0,2	0,5

**Nq**-Neossolo quartizarênico; **Nf**-Neossolo flúvico; **AVA**-Argissolo Vermelho Amarelo; **PLh**-Planossolo háplico; **Gs**-Gleissolo sálico; **Dn**-Dunas; **LAd**-Latosso Amarelo distrófico; **LAc**-Latosso Amarelo; **NVd**-Nitossolo Vermelho distrófico; **CXbe**-Cambissolo eutrófico háplico; **LVd** – Latossolo Vermelho distrófico; **LVdf**-Latosso Vermelho distroférico; **LVEf**-Latosso Vermelho eutrófico; **LVAAd**-Latosso Vermelho-Amarelo distrófico; **LAc**-Latosso Amarelo coeso; **A**-Argissolo; **PLh**-Planossolo háplico; **LVA**-Latosso Vermelho ácrico; **AAd**-Argissolo Amarelo distrófico; **Plav**-Plintossolo Argilúvico.

A alta variabilidade dos teores de metais nestes solos mostra que não só a matriz mineral, como também os processos intempéricos podem interferir na composição dos elementos traços nos solos. Assim solos de mesma origem podem apresentar teores diferenciados de metais-traços, como um resultado dos diferentes processos intempéricos a que foram submetidos.

A formação dos Latossolos da região Nordeste, por exemplo, ocorreu em condições de clima, temperatura e cobertura vegetal diferentes das condições predominantes durante a formação de Latossolos do Sudeste do Brasil. Em geral os teores de metais obtidos neste estudo estão dentro da faixa de concentração natural obtida na literatura. Entretanto, a existência limitada de dados sobre a variabilidade de metais nos diferentes solos brasileiros deve ser ressaltada.

### 5.1.6 Avaliação estatística das variáveis dos solos do Baixo Jaguaribe

Para avaliar a relação entre as características dos solos em estudo e o teor de metais, utilizou-se a matriz de correlação de Pearson ( $r$  a 0,05 de probabilidade) e Análise de agrupamento. A matriz de correlação de Pearson esta explicitada na Tabela 5.6. Fe, Al e Mn apresentaram significativa correlação positiva com os demais metais determinados neste estudo, sinalizando uma mesma origem mineralógica. O alumínio e o ferro têm sido amplamente usados como elementos normalizadores (ALOUPI; ANGELIDIS, 2001). Neste caso, o Al, por exemplo, aponta que muito provavelmente os principais constituintes da fração fina dos solos são alumino-silicatos que estão associados a outros metais-traços, sugerindo uma associação comum ao material de origem (WINDOM, 1989). Estes metais ocorrem como elementos acessórios na composição de alguns minerais presentes em rochas sedimentares, como: olivina, hornblenda, augita, biotita, ilmenita e magnetita (TEIXEIRA, 2008). A correlação significativa entre todos os metais e a CTC pode está indiretamente relacionada aos óxidos de Fe e de Al. Pb e Fe são os únicos metais que não apresentaram correlação com o teor de finos e, além desses metais, Al também não se correlacionou com o teor de matéria orgânica.

**Tabela 5.6** - Matriz de correlação para todos os metais nas amostras de solo ( $n = 25$ , correlações em negrito são significativas a  $p < 0,05$ ).

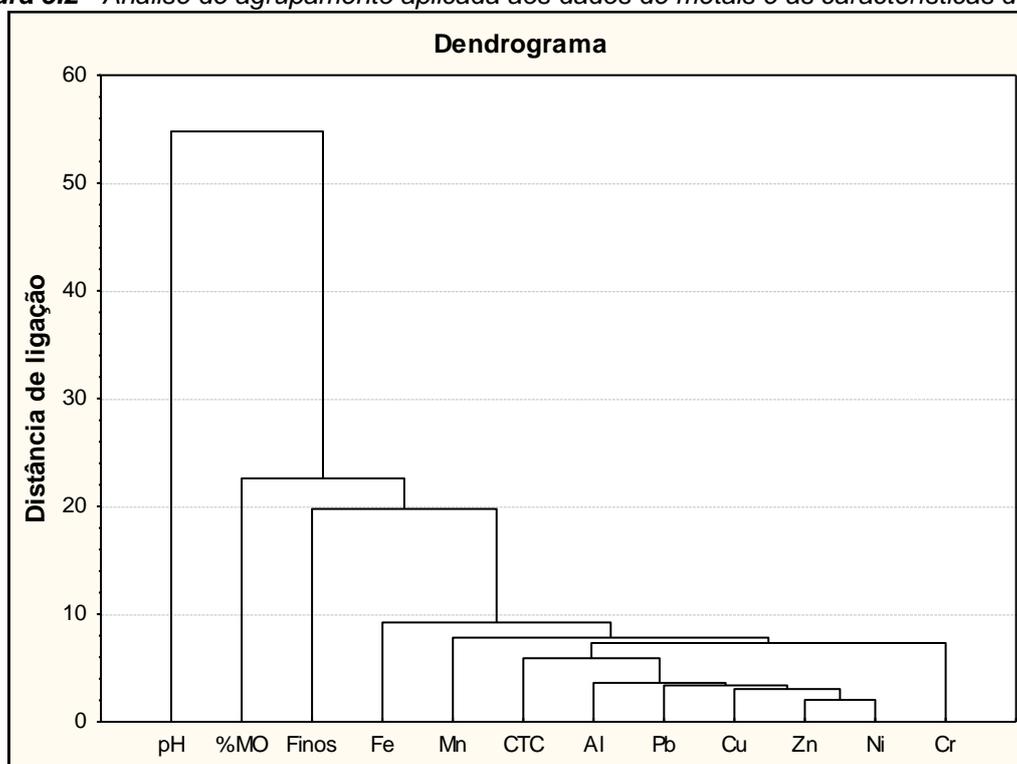
	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	Mn	Al	Fe	Finos	MO	CTC	pH
Cr	<b>1,00</b>											
Ni	<b>0,81</b>	<b>1,00</b>										
Cu	<b>0,76</b>	<b>0,94</b>	<b>1,00</b>									
Zn	<b>0,75</b>	<b>0,96</b>	<b>0,89</b>	<b>1,00</b>								
Pb	<b>0,61</b>	<b>0,77</b>	<b>0,93</b>	<b>0,71</b>	<b>1,00</b>							
Mn	<b>0,61</b>	<b>0,82</b>	<b>0,82</b>	<b>0,84</b>	<b>0,66</b>	<b>1,00</b>						
Al	<b>0,85</b>	<b>0,92</b>	<b>0,88</b>	<b>0,86</b>	<b>0,74</b>	<b>0,67</b>	<b>1,00</b>					
Fe	<b>0,81</b>	<b>0,62</b>	<b>0,68</b>	<b>0,56</b>	<b>0,57</b>	<b>0,63</b>	<b>0,71</b>	<b>1,00</b>				
Finos	<b>0,53</b>	<b>0,54</b>	<b>0,44</b>	<b>0,43</b>	0,33	<b>0,54</b>	<b>0,40</b>	0,35	<b>1,00</b>			
MO	<b>0,43</b>	<b>0,48</b>	<b>0,50</b>	<b>0,40</b>	0,39	<b>0,53</b>	0,36	0,32	0,51	<b>1,00</b>		
CTC	<b>0,66</b>	<b>0,84</b>	<b>0,75</b>	<b>0,88</b>	<b>0,58</b>	<b>0,80</b>	<b>0,70</b>	<b>0,48</b>	0,59	<b>0,45</b>	<b>1,00</b>	
pH	-0,40	-0,23	-0,26	-0,18	-0,25	-0,22	-0,22	-0,44	-0,14	-0,18	-0,29	<b>1,00</b>

A Figura 5.2 mostra o dendrograma relativo à similaridade entre as variáveis. Os ramos verticais correspondem às variáveis, e os números no eixo

vertical indicam o grau de similaridade entre as variáveis. Para o agrupamento adotou-se a distância Euclidiana como medida de similaridade, e os casos foram ligados entre si pelo método de Ward.

Alloway (1995); Kabata-Pendias e Pendias (1992) afirmam que o teor de chumbo em solos não contaminados varia muito, dependendo do material de origem. Apesar da contribuição do material parental, a deposição atmosférica é também fonte significativa de Pb e grande responsável pelo seu enriquecimento (LACERDA *et al.*, 2004; CAMPOS *et al.*, 2003; ALLOWAY, 1990). Esses fatores podem distinguir a falta de correlação de Pb com teor de finos, diferentemente dos demais metais-traços avaliados.

**Figura 5.2 - Análise de agrupamento aplicada aos dados de metais e às características do solo**



A partir desta análise foi possível identificar grupos diferenciados de variáveis. A presença do pH em um grupo isolado dos metais, se deve ao fato desse, muito provavelmente não ter influência no teor de metais extraídos das amostras originais, pois foram determinados os teores extraídos em meio fortemente ácido ( $\text{HNO}_3$ ) e não os teores disponíveis ao pH apresentado pelas amostras em água, conforme o método USEPA 3051A.

A matéria orgânica é a principal fonte de cargas elétricas negativas nos solos tropicais e subtropicais, onde o tipo de argilomineral 1:1 é predominante, como a caulinita. Estas argilas têm cargas negativas baixas, mas com a presença da matéria orgânica natural (MO) as cargas negativas aumentam, visto que a MO tem facilidade de dissociar seus íons em pH baixo, gerando com isso cargas negativas. O efeito da interação da matéria orgânica com os argilo-minerais e os óxidos do solo resulta na diminuição das cargas positivas, tendo como consequência direta o aumento da CTC. Contudo a CTC apresenta menor dissimilaridade com Fe, Al e Mn, ou seja, com a fração dos óxidos.

Observa-se também forte associação entre os metais e também entre estes e a CTC do solo. Associações de todos os metais com a CTC confirmam alta capacidade de adsorção de cátions trocáveis e também, muito provavelmente uma facilidade de liberação destes metais do solo por trocas catiônicas promovidas por condições intempéricas e pela drenagem dos solos em eventos de chuva e/ou alagamento (FONTES *et al.*, 1985). O comportamento similar entre os metais indica contribuição da composição geológica do material ou a influência de processos intempéricos naturais, uma vez que os metais-traços encontram-se associados ao Al e Fe. Além disso, associação de CTC e Mn fortalece a hipótese de que a presença de oxihidróxidos desse metal têm papel fundamental na CTC do solo, uma vez que a dissociação desses hidróxidos em pH pouco ácido promove aumento da carga líquida negativa na superfície das partículas do solo (TEIXEIRA, 2008).

Por outro lado, as associações do Pb mostram que a CTC e o teor de Al representam fatores similares para o controle da capacidade de retenção deste metal nos solos estudados. Pierangeli *et al.* (2001), em um trabalho sobre a adsorção de Pb em Latossolos brasileiros afirmaram que valores de capacidade de adsorção máxima de Pb superiores à CTC sugerem adsorção de íons via formação de complexos de esfera interna, independentemente da carga superficial, assim a adsorção de Pb não constitui unicamente um processo de atração eletrostática. Estes autores encontraram teores de Pb elevados para solos originados de rochas máficas. Já os solos originados de diferentes materiais, desde gnaisse-granítico até sedimentos de constituição diversa apresentaram teores muito menores, concluindo que há maior

contribuição da rocha máfica para elevação dos teores de Pb nos solos. Estudos realizados com materiais puros têm mostrado que o chumbo é o metal pesado mais fortemente adsorvido pela hematita (MCKENZIE,1980).

#### **5.1.7 Teor de metais e de matéria orgânica na fração fina do solos**

Na fração < 0,063 mm das amostras de solo, realizou-se a determinação de metais e MO para uma comparação do comportamento geoquímico dos metais-traços nos solos da bacia inferior do rio Jaguaribe, com o comportamento geoquímico no estuário.

A Tabela 5.7 apresenta os valores médios de matéria orgânica e de metais obtidos para as amostras de solo na fração fina. Nessas análises, as amostras coletadas nos pontos SF<sub>8</sub> de Fortim e SF<sub>1</sub> de Itaiçaba foram excluídas por não apresentarem a fração < 0,063 mm.

Em geral, como esperado, os teores de metais e de matéria orgânica na fração fina (< 0,063 mm) são mais elevados em relação aos da fração (< 2 mm), como resultado da maior área superficial ativa responsável pelos processos de adsorção dos metais no material fino, que com este fracionamento foi concentrado em relação aos percentuais originais.

**Tabela 5.7** - Média e desvio padrão das concentrações dos metais ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e da matéria orgânica (%) na fração < 0,063 mm dos solos da bacia inferior do rio Jaguaribe (n=2).

Pontos	Cr	Pb	Zn	Cu	Ni	Mn	Al	Fe	MO
<b>Fortim</b>			$\mu\text{g g}^{-1}$					%	
SF <sub>1</sub>	5,7 ± 0,0	9,8 ± 0,3	11,1 ± 0,9	1,8 ± 0,2	1,1 ± 0,1	63,5	0,4 ± 0,0	0,1 ± 0,0	2,7 ± 0,1
SF <sub>2</sub>	4,7 ± 0,1	15,5 ± 0,7	6,3 ± 0,0	2,1 ± 0,1	2,3 ± 0,6	64,1	0,3 ± 0,0	0,1 ± 0,0	1,4 ± 0,1
SF <sub>3</sub>	4,4 ± 0,4	55,5 ± 0,9	2,3 ± 0,0	1,3 ± 0,0	3,0 ± 0,2	4,9	0,4 ± 0,0	0,2 ± 0,0	2,0 ± 0,2
SF <sub>4</sub>	5,4 ± 0,1	3,9 ± 0,0	3,6 ± 0,4	1,2 ± 0,1	1,9 ± 0,3	13,0	0,4 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,3 ± 0,0
SF <sub>5</sub>	6,4 ± 0,2	47,5 ± 0,1	13,9 ± 0,7	4,3 ± 0,2	1,0 ± 0,2	130,6	0,5 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,4 ± 0,0
SF <sub>6</sub>	6,0 ± 0,6	136,2 ± 7,9	9,4 ± 0,7	1,6 ± 0,1	3,1 ± 0,0	158,0	0,4 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,2
SF <sub>7</sub>	25,6 ± 0,4	40,8 ± 2,1	30,7 ± 1,5	7,0 ± 0,0	15,2 ± 2,0	120,2	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,0	1,1 ± 0,2
SF <sub>9</sub>	16,2 ± 2,6	105,4 ± 5,5	24,1 ± 0,0	7,6 ± 0,0	17,9 ± 0,2	133,5	0,8 ± 0,0	0,7 ± 0,0	1,6 ± 0,1
<b>Itaíçaba</b>									
SI <sub>2</sub>	54,2 ± 1,1	12,5 ± 0,8	6,2 ± 0,3	4,2 ± 0,1	1,1 ± 0,0	8,9 ± 0,7	1,1 ± 0,7	3,8 ± 1,2	1,3 ± 0,1
SI <sub>3</sub>	6,3 ± 0,2	18,9 ± 0,2	6,8 ± 0,3	3,2 ± 0,2	3,3 ± 0,1	139,6 ± 0,4	3,3 ± 0,4	0,3 ± 0,0	0,7 ± 0,1
SI <sub>4</sub>	6,2 ± 0,9	30,5 ± 19,9	9,0 ± 0,7	3,2 ± 0,1	2,6 ± 0,0	163,2 ± 1,7	2,6 ± 1,7	0,2 ± 0,0	1,0 ± 0,2
SI <sub>5</sub>	7,2 ± 0,4	15,6 ± 0,0	7,2 ± 0,3	4,1 ± 0,2	2,0 ± 0,0	114,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	0,2 ± 0,0	1,3 ± 0,3
SI <sub>6</sub>	4,2 ± 0,1	19,1 ± 1,5	4,2 ± 0,3	2,2 ± 0,0	2,7 ± 0,0	385,3 ± 0,0	2,7 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,8 ± 0,1
SI <sub>7</sub>	4,4 ± 0,0	7,9 ± 0,1	5,8 ± 0,0	2,9 ± 0,1	1,0 ± 0,1	81,0 ± 0,1	10,0 ± 0,1	0,3 ± 0,0	1,5 ± 0,2
SI <sub>8</sub>	4,1 ± 0,3	13,4 ± 0,3	6,3 ± 0,5	2,9 ± 0,0	2,5 ± 0,01	169,1 ± 0,1	2,5 ± 0,1	0,3 ± 0,0	1,3 ± 0,1
SI <sub>9</sub>	52,6 ± 2,3	17,9 ± 0,1	67,6 ± 0,4	22,7 ± 0,4	31,6 ± 0,3	248,5 ± 0,1	31,6 ± 0,1	2,4 ± 0,0	1,5 ± 0,1
SI <sub>10</sub>	15,5 ± 0,3	11,9 ± 0,5	15,1 ± 0,2	5,1 ± 0,0	5,1 ± 0,3	31,9 ± 0,3	5,1 ± 0,3	2,2 ± 0,0	0,9 ± 0,3
SI <sub>11</sub>	45,0 ± 0,1	13,4 ± 0,3	54,5 ± 1,5	9,8 ± 11,1	38,9 ± 0,6	552,4 ± 0,5	38,9 ± 0,5	2,0 ± 0,1	0,9 ± 0,2
SI <sub>12</sub>	12,3 ± 0,0	37,4 ± 0,3	5,9 ± 0,4	2,0 ± 0,0	63,6 ± 0,0	8,2 ± 5,4	63,6 ± 5,4	0,7 ± 0,0	0,6 ± 0,0
SI <sub>13</sub>	20,5 ± 1,4	9,3 ± 1,4	26,6 ± 1,3	6,0 ± 0,3	9,8 ± 0,0	50,7 ± 1,1	9,8 ± 1,1	0,5 ± 0,0	2,6 ± 0,2
SI <sub>14</sub>	58,1 ± 1,3	22,0 ± 1,9	72,8 ± 0,6	27,9 ± 0,4	25,4 ± 3,4	359,7 ± 0,8	25,4 ± 0,8	2,8 ± 0,1	0,3 ± 0,1
SI <sub>15</sub>	28,9 ± 1,2	6,5 ± 1,6	19,9 ± 0,1	10,4 ± 0,1	14,4 ± 1,1	235,4 ± 0,8	14,4 ± 0,8	1,1 ± 0,0	0,8 ± 0,1
SI <sub>16</sub>	18,6 ± 0,2	24,3 ± 0,3	18,6 ± 0,2	5,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1	8,7 ± 0,0	14,5 ± 0,0	0,9 ± 0,0	1,0 ± 0,1

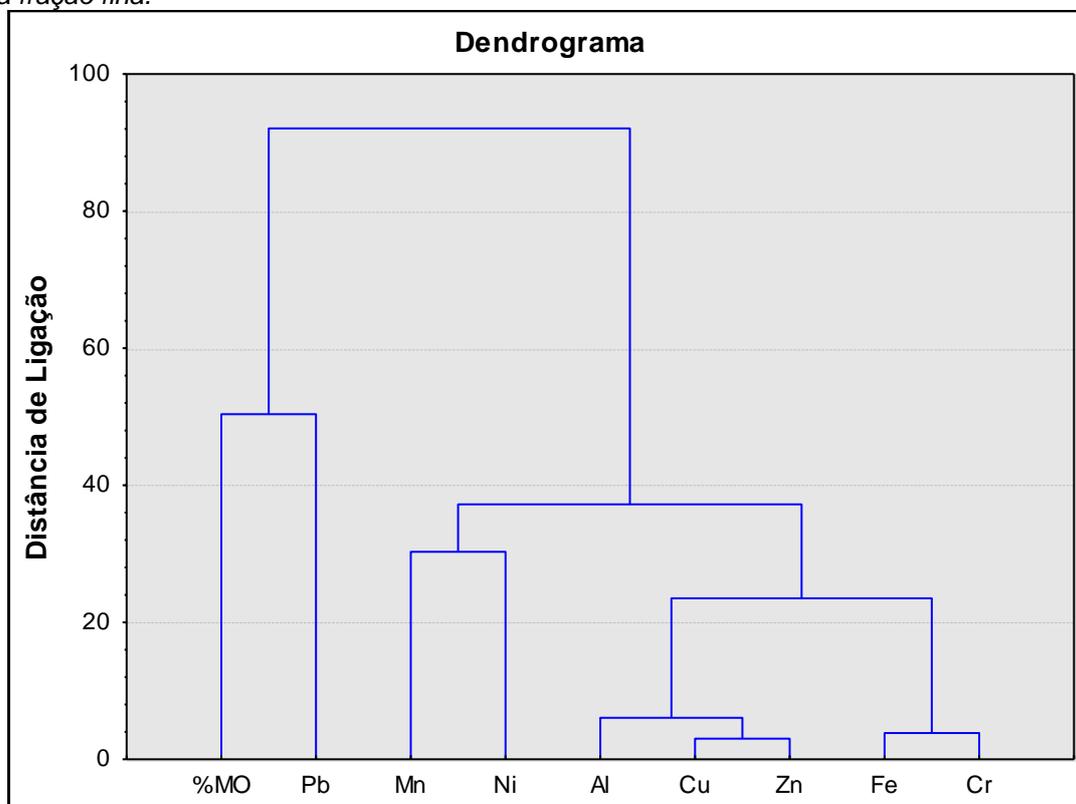
### 5.1.8 Avaliação estatística das variáveis dos solos do baixo Jaguaribe na fração fina

A matriz de correlação e análise de agrupamento também foi usada para traçar a relação estatística entre as variáveis do solo na fração fina Tabela 5.8 e Figura 5.3.

**Tabela 5.8** - Matriz de correlação para todos os metais nas amostras de solo na fração fina ( $n = 23$ , correlações em negrito são significantes a  $p < 0,05$ ).

	Cr	Pb	Zn	Cu	Ni	Al	Fe	Mn	MO
Cr	<b>1,00</b>								
Pb	-0,18	<b>1,00</b>							
Zn	<b>0,80</b>	-0,06	<b>1,00</b>						
Cu	<b>0,81</b>	-0,11	<b>0,93</b>	<b>1,00</b>					
Ni	<b>0,45</b>	0,04	<b>0,51</b>	<b>0,43</b>	<b>1,00</b>				
Al	<b>0,82</b>	-0,16	<b>0,87</b>	<b>0,89</b>	<b>0,61</b>	<b>1,00</b>			
Fe	<b>0,91</b>	-0,19	<b>0,59</b>	<b>0,63</b>	0,32	<b>0,67</b>	<b>1,00</b>		
Mn	<b>0,43</b>	-0,05	<b>0,62</b>	<b>0,52</b>	0,31	0,37	0,23	<b>1,00</b>	
MO	-0,11	-0,14	-0,09	-0,16	-0,19	-0,07	-0,15	-0,31	<b>1,00</b>

**Figura 5.3** - Análise de agrupamento aplicada aos dados de metais e às características do solo na fração fina.



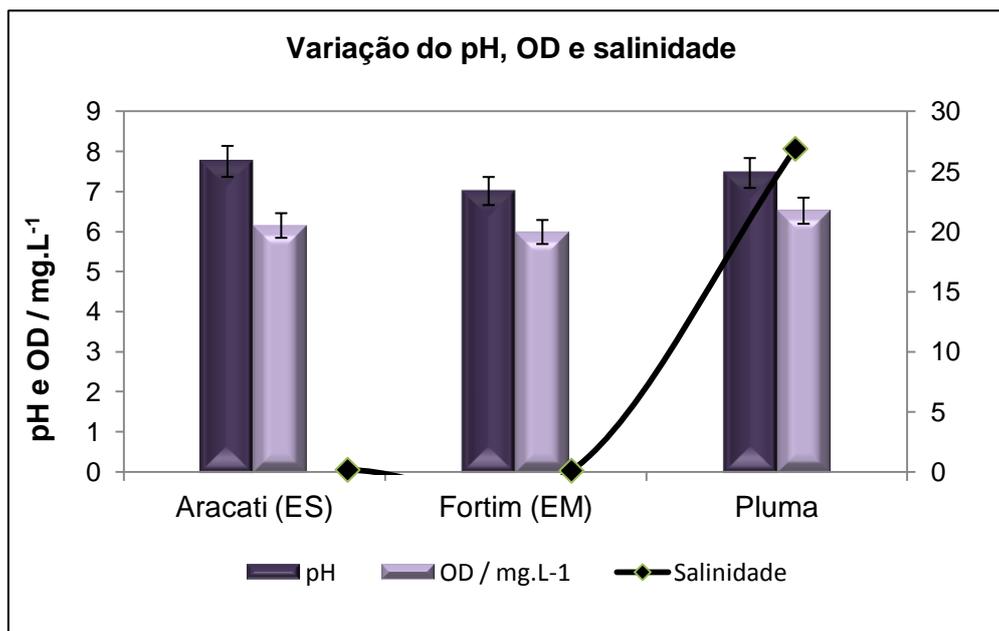
Com exceção de Pb, os metais-traços continuam mantendo correlação significativa entre si e com Al e Fe, porém com uma distribuição diferenciada, evidenciada pela Figura 5.3, na qual observa-se associação mais forte entre Fe e Cr, Cu, Zn e Al e Mn e Ni. A forte correlação entre os metais-traços e falta de correlação com a MO também permanece na fração mais fina dos solos. Esses dados foram usados para uma comparação com o comportamento geoquímico dos metais nos sedimentos.

## **5.2 TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA E VARIÁVEIS HIDROQUÍMICAS AO LONGO DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE**

A média das medidas hidroquímicas realizadas ao longo do dia no estuário interno (Aracati e Fortim) e externo (pluma estuarina) do rio Jaguaribe estão apresentadas na Figura 5.4. A salinidade entre as regiões amostradas variou de 0,1 no estuário a 30,1 na pluma estuarina, aumentando à medida que os pontos amostrais se afastaram do continente. Os valores de salinidade encontrados no estuário foram muito baixos, mostrando pouca influência do aporte marinho na região estuarina, durante o período de chuva relativo ao período de amostragem deste estudo.

Os valores de pH variaram entre 7,06 e 7,96 em Aracati e de 7,26 a 7,98 em Fortim, o que caracteriza essa massa d'água como neutra ou levemente alcalina. Valores entre 5,95 e 7,96 foram observados na região de influência da pluma estuarina. Durante o período de amostragem, as águas do estuário mostraram ser bastante oxigenadas, provavelmente devido à grande vazão do rio e turbilhonamento das águas. Os valores de oxigênio dissolvido (OD) variaram de 6,02 a 6,29 em Aracati; 5,72 a 6,79 em Fortim e 5,78 a 7,50 na pluma estuarina. A temperatura variou de 29,3 a 30,2 °C no estuário e, na região de influência da pluma estuarina, de 28,7 e 29,9 °C.

**Figura 5.4** - Parâmetros físico-químicos que caracterizam a hidroquímica do estuário interno e da pluma estuarina do rio Jaguaribe.



Os teores de matéria orgânica nos sedimentos ao longo do estuário do rio Jaguaribe variaram de 0,1 a 1,1%, com pouca variação entre o estuário superior e inferior (Tabela 5.9), o que caracteriza estes sedimentos superficiais como sedimento mineral. Segundo Esteves (1998), sedimentos minerais apresentam baixo teor de matéria orgânica (< 10%), sendo compostos principalmente por sílica, argila e compostos de cálcio, ferro e manganês, entre outros. A semelhança entre os valores de MO encontrados nos sedimentos ao longo do estuário é coerente com a exportação continente-oceano, sem retenção de carbono por barreira geoquímica nesta interface ressaltando, provavelmente, o aporte fluvial durante o período chuvoso na ocasião da amostragem deste estudo e a existência da pluma não observada em anos de seca prolongada (MARINS *et al.*, 2003; DIAS *et al.* 2009, 2011).

**Tabela 5.9 - Teores de matéria orgânica ao longo do estuário do rio Jaguaribe**

<b>Pontos</b>	<b>MO</b>
<b>Sedimento do estuário interno</b>	
E <sub>1</sub>	0,9 ± 0,0
E <sub>2</sub>	1,1 ± 0,0
E <sub>3</sub>	0,8 ± 0,0
E <sub>7</sub>	0,5 ± 0,0
E <sub>8</sub>	0,4 ± 0,0
E <sub>9</sub>	0,5 ± 0,0
E <sub>10</sub>	0,3 ± 0,0
E <sub>11</sub>	0,1 ± 0,0
E <sub>12</sub>	0,1 ± 0,0
<b>Sedimento da pluma estuarina</b>	
P <sub>1</sub>	0,1 ± 0,0
P <sub>3</sub>	1,1 ± 0,0
P <sub>4</sub>	0,8 ± 0,0
P <sub>5</sub>	0,7 ± 0,0
P <sub>6</sub>	0,1 ± 0,0
P <sub>7</sub>	0,4 ± 0,0
P <sub>9</sub>	0,7 ± 0,0
P <sub>10</sub>	1,0 ± 0,0
P <sub>12</sub>	0,4 ± 0,0
P <sub>13</sub>	0,3 ± 0,0
P <sub>14</sub>	0,5 ± 0,0
P <sub>15</sub>	0,1 ± 0,0
P <sub>16</sub>	0,3 ± 0,0

Conforme esperado, no estuário, valores levemente maiores foram registrados nos pontos amostrados na margem do rio coberta por mangue e na região de Fortim. Além do aporte de biomassa do manguezal esta área pode estar sofrendo influência do material residual orgânico proveniente dos restos alimentares, das fezes, da exúvia e dos microrganismos mortos da aquicultura do camarão existente na região. Esse resultado também corrobora com a fração granulométrica daquela área, onde as frações areia fina e silte, em maior percentual podem contribuir para maior adsorção e consequente retenção de materiais.

Os baixos teores de MO encontrados no estuário do rio Jaguaribe podem ser atribuídos à ação direta das marés que ocorre na planície costeira dessa região dificultando a retenção e a assimilação da MO nos sedimentos. Os resultados encontrados nesse estudo são comparáveis aos de Silva *et al.* (2001) que obtiveram teor médio de MO 1,8% em sedimento superficial do

estuário do rio Jacuípe-BA, utilizando também o método de quantificação da MO, que se baseia na oxidação da MO pelo dicromato. Valores similares também foram encontrados por Paula Filho (2004) em sedimentos do rio Jaguaribe, onde os teores variaram de 0,1 a 3,2%, utilizando o mesmo método.

No estuário do rio Jaguaribe, entretanto esperava-se maior teor de matéria orgânica, devido à presença de um ecossistema de manguezal denso, pois de acordo com Prasad e Ramanathan (2009) os ecossistemas de mangue são grandes responsáveis pela retenção de boa parte da MO de origem terrestre.

Payán *et al.* (2011) encontraram teor médio de MO de 1,7% no estuário de Suances (Nordeste da Espanha), uma área afetada pela ocorrência de indústrias e mineradoras, além de expressiva atividade agrícola e urbana. Isso reforça a ideia de que, apesar de termos encontrado baixos teores de MO no estuário e na pluma estuarina, a carcinicultura e os efluentes urbanos citados anteriormente podem estar atuando como fontes de MO para os sedimentos da área em estudo.

Jesus *et al.* (2004) encontraram valores mais elevados de MO (5,9 a 28,0%) para diferentes regiões do sistema estuarino da ilha de Vitoria, um ambiente com grande aporte de esgotos domésticos, em sua maioria *in natura*, efluentes industriais e resíduos sólidos metálicos. Contudo, esses valores foram obtidos utilizando o método de perda por ignição, no qual não apenas a MO, mas também outros compostos voláteis podem ser perdidos durante a calcinação acarretando superestimação do teor de MO.

### **5.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA NOS SEDIMENTOS ESTUARINOS**

Os percentuais de finos, areia e cascalho obtidos para os sedimentos do estuário superior, inferior e da pluma estão expostos na Tabela 5.10. Verifica-se maior contribuição da fração arenosa na constituição granulométrica dos sedimentos nas três diferentes regiões amostradas. Observa-se ainda que esse percentual diminui suavemente ao longo do estuário, variando de 97,5 a 99,92 no estuário superior; 89,7 a 98,2 no estuário inferior e 70,1 a 92,8 na

pluma. Outra observação relevante é que o teor de finos foi mais representativo para os sedimentos estuarinos amostrados na margem do rio coberta por mangues, na região de Fortim (estuário inferior).

**Tabela 5.10 - Distribuição granulométrica das amostras de sedimento estuarino e da pluma estuarina.**

		%Cascalho	%Finos (silte + argila)	%Areia
<b>Sedimento estuarino</b>				
<b>Aracati - estuário superior</b>				
	E <sub>10</sub>	0,1	2,1	97,8
<b>ME</b>	E <sub>11</sub>	0,2	2,2	97,5
	E <sub>12</sub>	0,1	2,3	97,6
<b>Meio</b>	E <sub>13</sub>	0,0	0,1	99,9
	E <sub>14</sub>	0,0	0,2	99,8
	E <sub>15</sub>	0,0	0,2	99,8
<b>MD</b>	E <sub>16</sub>	0,0	0,2	99,8
	E <sub>17</sub>	0,0	0,2	99,8
	E <sub>18</sub>	0,0	0,2	99,8
<b>Média e desvio</b>		<b>0,0 ± 0,0</b>	<b>0,1 ± 1,0</b>	<b>99,1 ± 1,2</b>
<b>Fortim - estuário inferior</b>				
	E <sub>1</sub>	0,3	9,9	89,7
<b>ME</b>	E <sub>2</sub>	0,1	9,4	90,4
	E <sub>3</sub>	0,0	6,9	93,0
	E <sub>4</sub>	3,9	0,9	95,2
<b>Meio</b>	E <sub>5</sub>	4,2	0,2	95,6
	E <sub>6</sub>	1,4	0,4	98,2
	E <sub>7</sub>	1,0	8,5	90,5
<b>MD</b>	E <sub>8</sub>	0,3	6,2	93,4
	E <sub>9</sub>	0,0	0,2	99,8
<b>Média e desvio</b>		<b>1,4 ± 1,7</b>	<b>5,4 ± 3,9</b>	<b>93,3 ± 2,8</b>
<b>Sedimento da pluma estuarina</b>				
	P <sub>1</sub>	0,7	1,5	97,8
	P <sub>2</sub>	2,2	5,0	92,8
	P <sub>3</sub>	0,6	1,5	97,9
	P <sub>4</sub>	0,0	1,2	98,7
	P <sub>5</sub>	24,8	5,0	70,2
	P <sub>6</sub>	0,1	1,3	98,6
	P <sub>7</sub>	27,8	2,0	70,1
	P <sub>8</sub>	1,1	0,4	98,5
	P <sub>9</sub>	3,5	0,3	96,2
	P <sub>10</sub>	0,1	0,8	99,0
	P <sub>11</sub>	1,3	9,7	89,0
	P <sub>12</sub>	2,2	0,3	97,5
	P <sub>13</sub>	29,1	1,4	72,3
	P <sub>14</sub>	0,3	0,5	99,1
	P <sub>15</sub>	22,4	2,7	80,2
	P <sub>16</sub>	0,0	1,5	98,5
<b>Média e desvio</b>		<b>7,3 ± 11,1</b>	<b>2,2 ± 2,5</b>	<b>91,6 ± 11,5</b>

*ME - Margem esquerda, coberta por mangue; Meio - canal principal do rio; MD - Margem direita. Sentido Foz-continente.*

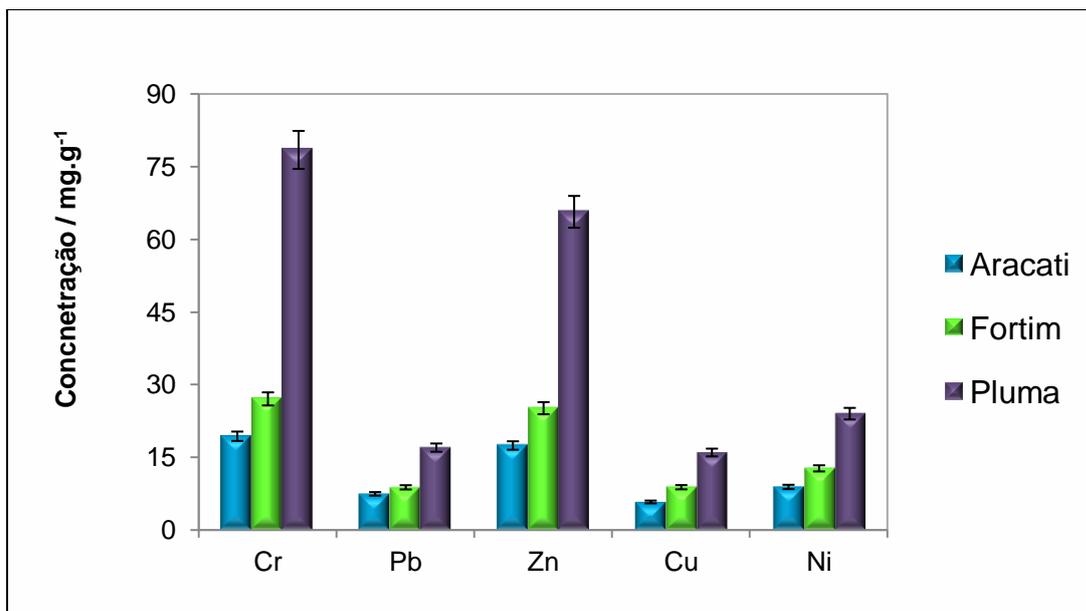
#### 5.4 TEORES DE METAIS NOS SEDIMENTOS FINOS AO LONGO DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE

Os teores de metais-traços na fração < 0,063 mm dos sedimentos amostrados no estuário e na pluma estuarina, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , variaram de 6,5 a 175,0 para Cr; 3,1 a 59,8 para Pb; 11,5 a 157,0 para Zn; 3,9 a 31,8 para Cu e 5,9 a 35,5 para Ni. Para os metais maiores, os teores em % variaram de 0,1 a 11,5 para Al; 0,6 a 81,2 para Fe e 0,01 a 1,0 para Mn. No estuário observou-se uma elevação dos teores de metais-traços na região de Fortim em comparação aos da região de Aracati, que confirma a importância de fonte antrópica, muito provavelmente porque os sedimentos de Fortim apresentaram maiores teores de finos e, além disso, Fortim integra todas as fontes antrópicas. Em geral, as concentrações dos metais obtidas nos sedimentos do estuário e da pluma estuarina do rio Jaguaribe (Tabela 5.11 e Figura 5.5), indicaram maiores teores de metais-traços na pluma em relação aos teores encontrados a montante, com médias ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), respectivamente no estuário e na pluma estuarina de 24,5 e 78,5 para Cr; 8,3 e 17,0 para Pb; 22,5 e 65,7 para Zn; 7,8 e 16,0 para Cu; 11,4 e 24,0 para Ni . Comportamento semelhante também foi observado para os metais Fe (1,6 e 7,6  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e Al (1,6 e 3,4  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), sugerindo que os metais-traços podem estar associados a óxidos de Fe e Al nos sedimentos mais óxidos da pluma. O aumento de metais-traços na pluma estuarina, provavelmente indica carreamento desses metais do estuário, em decorrência dos altos valores de OD que podem promover a oxidação dos sedimentos superficiais, liberando os metais para coluna d'água, associado à alta vazão do rio no período de amostragem.

**Tabela 5.11** - Média e desvio padrão das concentrações dos metais e da matéria orgânica no sedimento do estuário e da pluma estuarina do rio Jaguaribe. (n = 2)

Pontos	Cr	Pb	Zn	Cu	Ni	Al	Fe	Mn
	$\mu\text{g g}^{-1}$					%		
<b>Sedimento estuarino</b>								
E <sub>1</sub>	29,4 ± 1,1	8,5 ± 0,0	27,5 ± 1,1	9,0 ± 0,2	13,1 ± 0,5	2,0 ± 0,5	1,3 ± 0,0	3 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,00
E <sub>2</sub>	30,0 ± 1,5	9,8 ± 0,5	28,1 ± 1,5	9,2 ± 0,7	13,7 ± 1,1	1,6 ± 1,5	1,3 ± 0,0	3 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,00
E <sub>3</sub>	21,8 ± 0,4	7,7 ± 0,2	19,9 ± 0,4	7,6 ± 0,2	10,3 ± 0,4	1,3 ± 0,1	1,67 ± 0,0	3 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,00
E <sub>7</sub>	26,6 ± 0,6	8,3 ± 0,1	24,7 ± 0,5	8,7 ± 0,1	14,2 ± 1,8	1,6 ± 1,1	1,2 ± 0,0	2 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,00
E <sub>8</sub>	25,8 ± 1,6	7,5 ± 0,6	23,8 ± 1,6	9,0 ± 1,1	11,9 ± 2,0	1,6 ± 0,6	1,9 ± 0,0	4 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,00
E <sub>9</sub>	28,6 ± 1,1	10,8 ± 0,1	26,7 ± 1,1	9,3 ± 1,6	12,9 ± 1,9	2,0 ± 1,1	2,7 ± 0,0	6 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,00
E <sub>10</sub>	20,2 ± 0,4	7,5 ± 1,6	18,3 ± 0,4	6,4 ± 0,3	9,4 ± 0,1	1,2 ± 0,9	1,5 ± 0,0	3 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,00
E <sub>11</sub>	13,4 ± 0,9	6,7 ± 0,4	11,5 ± 0,9	3,9 ± 0,2	5,9 ± 0,3	1,3 ± 0,4	1,1 ± 0,0	2 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,00
E <sub>12</sub>	24,4 ± 1,0	8,0 ± 0,6	22,4 ± 1,0	7,0 ± 0,5	11,3 ± 0,9	1,7 ± 1,1	1,6 ± 0,0	3 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,00
<b>Sedimento da pluma estuarina</b>								
P <sub>1</sub>	47,7 ± 1,6	8,4 ± 0,2	46,3 ± 1,0	13,5 ± 1,0	21,6 ± 1,5	1,8 ± 0,6	1,3 ± 0,0	1 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,0
P <sub>3</sub>	39,4 ± 14,0	3,1 ± 0,1	51,5 ± 0,2	13,0 ± 0,4	17,8 ± 1,0	9,3 ± 1,7	1,8 ± 0,3	1 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,0
P <sub>4</sub>	146,7 ± 1,7	59,8 ± 1,4	108,5 ± 0,6	28,8 ± 0,3	32,5 ± 1,1	11,6 ± 0,0	3,8 ± 0,1	0,2 ± 0,0
P <sub>5</sub>	145,7 ± 1,6	47,6 ± 0,4	113,5 ± 1,3	21,9 ± 0,0	28,0 ± 1,2	1,6 ± 0,2	3,3 ± 0,3	0,1 ± 0,0
P <sub>6</sub>	138,3 ± 0,2	4,3 ± 0,3	94,8 ± 0,6	20,0 ± 1,2	28,0 ± 0,6	0,4 ± 0,0	3,0 ± 0,9	0,1 ± 0,0
P <sub>7</sub>	29,4 ± 2,0	3,5 ± 0,4	55,3 ± 1,7	7,2 ± 1,1	13,2 ± 1,4	0,8 ± 0,0	0,8 ± 0,0	1 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,0
P <sub>9</sub>	60,2 ± 1,6	10,1 ± 1,9	27,8 ± 0,3	11,7 ± 0,4	26,2 ± 2,0	2,1 ± 0,0	1,3 ± 0,0	2 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,0
P <sub>10</sub>	59,8 ± 1,4	8,1 ± 0,2	24,1 ± 1,0	22,2 ± 1,4	24,3 ± 4,3	8,8 ± 1,9	3,1 ± 0,1	0,1 ± 0,0
P <sub>12</sub>	175,0 ± 0,3	22,1 ± 0,2	157,1 ± 0,7	31,8 ± 0,2	35,5 ± 0,1	0,5 ± 0,0	3,7 ± 0,0	0,2 ± 0,0
P <sub>13</sub>	134,8 ± 1,4	21,8 ± 1,0	34,8 ± 0,4	7,8 ± 0,9	28,4 ± 0,8	9,2 ± 0,1	81,2 ± 0,0	1,0 ± 1,4
P <sub>14</sub>	50,6 ± 1,8	7,9 ± 0,8	34,9 ± 0,1	12,7 ± 1,3	22,3 ± 1,5	0,4 ± 0,0	1,5 ± 0,9	3 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,0
P <sub>15</sub>	6,5 ± 0,2	10,2 ± 0,0	38,6 ± 0,8	10,7 ± 0,5	19,6 ± 1,3	0,2 ± 0,2	0,6 ± 0,0	3 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,0
P <sub>16</sub>	6,8 ± 0,4	19,0 ± 1,8	59,8 ± 0,7	6,0 ± 0,0	15,7 ± 0,2	0,1 ± 0,1	0,6 ± 0,0	0,00 ± 0,0

**Figura 5.5** - Distribuição dos teores de metais-traços nos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.



Chakraborty (2012) verificou um comportamento inverso ao observado neste estudo, com concentrações de metais-traços maiores em sedimentos dos estuários Goutami Godavari e Vasishtha Godavari em relação à zona costeira leste da Índia. As concentrações médias dos metais-traços obtidas por Chakraborty na região costeira, em  $\mu\text{g g}^{-1}$  foram: Cr - 83; Pb - 230; Zn - 520; Cu - 63 e Ni - 42; e em duas estações estuarinas: Cr - 83 e 73; Pb - 331 e 416; Zn - 514 e 3900; e Ni - 60 e 70. Entretanto a região amostrada pode estar situada numa zona mais externa da costa fora da zona de influência da pluma estuarina. Aguiar *et al.* (2007), por exemplo encontrou teores de metais na Plataforma Continental do Ceará -Brasil, inferiores aos obtidos neste estudo na pluma estuarina do rio Jaguaribe sugerindo que deve haver diluição dos metais em zonas costeiras fora da influência do rio.

A salinidade e as condições redox das regiões costeiras são parâmetros que afetam drasticamente a mobilidade de muitos metais (MCKAY *et al.*, 2007; GERRINGA *et al.*, 2001; DU LAING *et al.*, 2007; TURNER *et al.*, 2004). Também tem sido avaliada a diferenciação da associação dos metais à fase particulada, no transporte dos metais ao longo do gradiente estuarino, em

decorrência das variações de pH associadas às variações de salinidade. (KRAEPIEL *et al.*, 1999; HATJE *et al.*, 2001).

Hong *et al.* (2011) avaliaram os efeitos da mudança de pH e salinidade na mobilização de metais em sedimentos do rio Anacostia em Washington, DC, USA, e verificaram que Cd e Mn são mais afetados pela salinidade, sendo a liberação de Cd dos sedimentos favorecida pela complexação com íons cloreto, e Mn mais afetado pela competição com cátions da água do mar. Enquanto Zn apresentou maior sensibilidade ao pH.

Du Laing *et al.* (2008) estudaram o efeito da salinidade na mobilidade e disponibilidade de metais em sedimentos do estuário de Scheldt na Bélgica. Os resultados mostraram que Fe, Mn, Cd e Zn são afetados em grau diferenciado pela salinidade, porém todos têm sua mobilidade favorecida pelo aumento da salinidade. Na ausência de sulfeto, foi observado que o aumento de salinidade associado a uma redução de pH em condições redutoras criam ambiente favorável à solubilização de Mn e formação de cloro-complexo, uma vez que a adsorção por troca catiônica de  $Mn^{2+}$  ao material particulado sofre forte competição com os cátions  $Ca^{2+}$  e  $Na^{+}$ . Cd e Zn também formam cloro-complexos solúveis em ambientes com alta salinidade, porém a estabilidade desses complexos é diferenciada. A menor estabilidade dos complexos de Cd comparada aos complexos de Zn favorece a precipitação de Cd em outra associação com íons sulfeto. Foi observado que as mobilidades de Cu e de Ni não são significativamente afetadas pela salinidade, devido a menor estabilidade dos cloro-complexos de Cu e de Ni, além de poderem formar sulfetos mais insolúveis comparados aos de outros metais.

Hatje *et al.* (2003) também demonstraram que os metais Cd, Co, Mn, Cr e Zn são fortemente afetados pela salinidade. Os autores investigaram a cinética de adsorção-desorção de metais-traços como função do pH, da salinidade e da concentração de material particulado em sedimentos do estuário Port Jackson na Austrália. Com relação às variações de pH, foi observado que para valores mais elevados de pH, a adsorção dos metais se torna mais evidente, em consequência do aumento do número de sítios desprotonados, tais como óxidos, proporcionando maior interação entre os

metais dissolvidos e o material particulado. Apenas Cr e Fe que apresentam comportamento similar já começam a adsorver em pH baixo, sendo 50% desses metais adsorvidos em pH 3,5 e 4,0, respectivamente. O aumento da salinidade promoveu o deslocamento do processo de adsorção para valores de pH um pouco mais elevados, sendo o efeito da força iônica mais acentuado para Zn e Cd. Os autores atribuem as mudanças no processo de adsorção com aumento de pH aos mecanismos de competição de íons trocáveis, já o efeito da salinidade estaria relacionado à diminuição do coeficiente de atividade e consequente aumento da força iônica.

Os experimentos cinéticos Hatje *et al.* (2003) mostraram que todos os metais apresentam cinética de adsorção em duas etapas. Em um curto período de tempo, os metais são rapidamente adsorvidos na superfície do material particulado, com posterior redistribuição no interior das partículas através de ligações mais fortes, que ocorre mais lentamente. A cinética de adsorção de Cr, Zn e Cd foi rápida, atribuída à formação de complexos de superfície, enquanto Co, Fe e Mn mostram uma adsorção mais progressiva, devido a formação de colóides intermediários, tanto na água do mar, quanto na água doce. A cinética de adsorção dos metais também foi afetada pela salinidade. Na água do mar, tanto a velocidade quanto a extensão do processo de adsorção de Cr, Cd e Zn foram menores devido à competição de íons maiores, tais como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , ou em decorrência da formação de cloro-complexos solúveis, no caso de Cd e Zn. Independente da salinidade, também foi observado que a remoção dos metais dissolvidos na coluna d'água aumentou, com a elevação da concentração de material particulado, em consequência da maior área de superfície ativa. Com isso, os autores concluíram que os processos de superfície que controlam a remoção dos metais da fase aquosa são mais significativos que os mecanismos de precipitação.

Não só a hidroquímica dos estuários, mas também os ecossistemas de mangue desempenham importante função no transporte de materiais e contaminantes para o oceano, devido à sua alta capacidade de acumulação de materiais, em decorrência do alto teor de sulfetos e de matéria orgânica, quando presentes (PRASAD; RAMANATHAN, 2009; SHEFFER *et al.*, 2007). Lacerda *et al.* (1993), por exemplo, encontraram concentrações de sulfeto de

0,33 mg L<sup>-1</sup> (Eh = -63 mV) e 15,6 mg L<sup>-1</sup> (Eh = -173 mV), em solos de mangue cobertos, respectivamente por *Avicennia* e *Rizophora* na Bahia de Sepetiba-RJ. Segundo os autores, o alto potencial redox em solo com *Avicennia* promove a liberação dos metais para a fração mais reativa. Em contrapartida, os dados mostram maior potencial de retenção de metais em solos de mangue cobertos por *Rizophora*, via formação de sulfetos insolúveis (piritização de metais), importante processo diagênico ao longo da coluna sedimentar (HUERTA-DIAZ; MORSE, 1992)

## **5.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DAS VARIÁVEIS DOS SEDIMENTOS AO LONGO DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE**

A matriz de correlação de Pearson foi utilizada para avaliar as correlações estatísticas entre os teores de metais e entre metais e MO determinados nos sedimentos do estuário superior e inferior da pluma estuarina (Tabelas 5.12 e 5.13).

Nos sedimentos estuarinos, alta correlação positiva foi observada entre Cr, Ni, Cu e Zn, indicando que esses metais podem ser oriundos de mesma fonte. Observa-se também correlação desses metais com a matéria orgânica, sugerindo que os metais-traços estão ligados à essa fase geoquímica, que nos últimos anos vem aumentando sua deposição no estuário, corroborando com a hipótese de que a matéria orgânica presente no sistema estuarino seja o principal carreador desses elementos, formando complexos com os metais-traços e se depositando no sedimento, características de enriquecimento autóctone de metais. Essa hipótese é corroborada pela falta de correlação entre esses metais e os elementos maiores: Fe, Al e Mn.

**Tabela 5.12** - Matriz de correlação para todos os metais e matéria orgânica nas amostras de sedimento do estuário superior e inferior do rio Jaguaribe ( $n = 18$ , correlações em negrito são significantes a  $p < 0,05$ ).

	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>%MO</b>
<b>Cr</b>	<b>1,00</b>								
<b>Ni</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>							
<b>Cu</b>	<b>0,94</b>	<b>0,93</b>	<b>1,00</b>						
<b>Zn</b>	<b>1,00</b>	<b>0,95</b>	<b>0,94</b>	<b>1,00</b>					
<b>Pb</b>	<b>0,71</b>	<b>0,63</b>	<b>0,66</b>	<b>0,71</b>	<b>1,00</b>				
<b>Al</b>	<b>-0,70</b>	<b>-0,73</b>	<b>-0,73</b>	<b>-0,70</b>	-0,41	<b>1,00</b>			
<b>Fe</b>	0,33	0,24	0,42	0,33	<b>0,56</b>	-0,35	<b>1,00</b>		
<b>Mn</b>	0,33	0,24	0,42	0,33	<b>0,56</b>	-0,35	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	
<b>%MO</b>	<b>0,75</b>	<b>0,69</b>	<b>0,71</b>	<b>0,75</b>	<b>0,57</b>	-0,41	-0,01	-0,01	<b>1,00</b>

A correlação entre os metais-traços observada nos solos do Baixo Jaguaribe (Tabela 5.6) é mantida nos sedimentos do estuário (Tabela 5.12) e da pluma (Tabela 5.13), indicando que os metais mantêm a mesma proporção nos três ambientes.

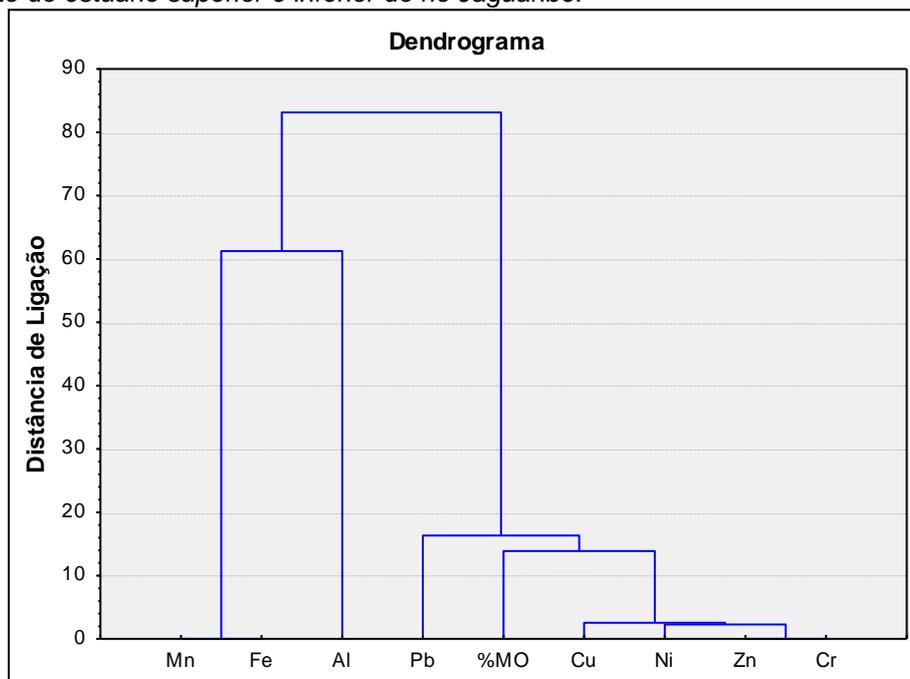
A correlação entre os metais-traços e entre estes e a matéria orgânica diminui na pluma estuarina. Essa diferença de comportamento, muito provavelmente está associada ao efeito da salinidade na remobilização dos metais-traços, através da complexação aniônica ou sorção competitiva de cátions. A adsorção de Zn, e Cu, por exemplo, diminui com o aumento da salinidade, provavelmente como resultado da competição de íons cloreto para a complexação dos metais (CHESTER, 1990). Maiores correlações foram obtidas entre Cr e Ni (0,91) e Cu e Ni (0,80).

**Tabela 5.13** - Matriz de correlação para todos os metais e matéria orgânica nas amostras de sedimento da pluma estuarina do rio Jaguaribe ( $n = 14$ , correlações em negrito são significantes a  $p < 0,05$ ).

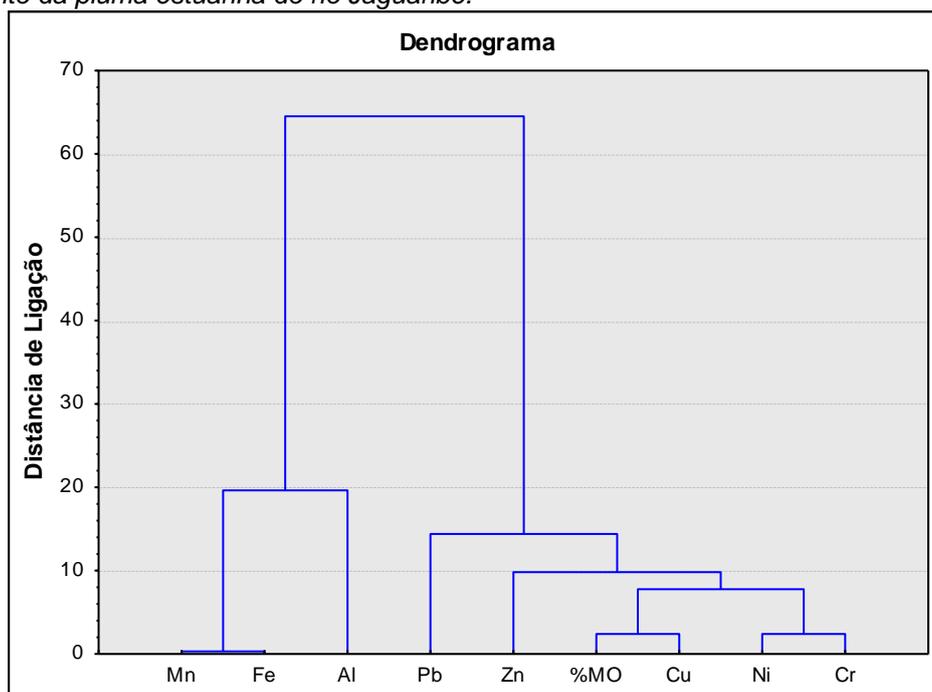
	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>%MO</b>
<b>Cr</b>	<b>1,00</b>								
<b>Ni</b>	<b>0,91</b>	<b>1,00</b>							
<b>Cu</b>	<b>0,74</b>	<b>0,80</b>	<b>1,00</b>						
<b>Zn</b>	<b>0,73</b>	<b>0,61</b>	<b>0,75</b>	<b>1,00</b>					
<b>Pb</b>	<b>0,59</b>	<b>0,57</b>	0,53	<b>0,56</b>	<b>1,00</b>				
<b>Al</b>	0,25	0,25	0,22	-0,13	0,35	<b>1,00</b>			
<b>Fe</b>	0,33	0,25	-0,25	-0,19	0,12	0,42	<b>1,00</b>		
<b>Mn</b>	0,46	0,38	-0,10	-0,06	0,21	0,44	<b>0,99</b>	<b>1,00</b>	
<b>%MO</b>	<b>0,83</b>	<b>0,85</b>	<b>0,91</b>	<b>0,72</b>	<b>0,66</b>	0,27	-0,04	0,10	<b>1,00</b>

Outra ferramenta utilizada no tratamento estatístico dos dados foi análise de agrupamento pelo método de Ward, usando a distância Euclidiana quadrática como medida do grau de similaridade entre as variáveis, que apresentou os resultados mostrados nas Figuras 5.6 e 5.7.

**Figura 5.6** - Análise de agrupamento aplicada aos dados de metais e matéria orgânica em sedimento do estuário superior e inferior do rio Jaguaribe.



**Figura 5.7** - Análise de agrupamento aplicada aos dados de metais e matéria orgânica em sedimento da pluma estuarina do rio Jaguaribe.



Os resultados obtidos por análise de agrupamento mostram que Mn, Fe e Al estão associados em um mesmo grupo, tanto no estuário superior e inferior, quanto na pluma estuarina. Um grupo maior é formado pelos metais-traços e matéria orgânica, revelando forte associação entre essas variáveis.

Esses resultados sugerem um comportamento geoquímico semelhante nos dois ambientes revelando, contudo, uma maior tendência à complexação dos metais-traços com a matéria orgânica na pluma estuarina, dada a associação mais forte entre esses metais, especialmente Cu, Ni e Cr, com a matéria orgânica, observada neste ambiente.

Segundo Salomons e Förstner (1984), em ambiente marinho onde a taxa de sedimentação é pequena, por exemplo 2,5 mm/1000 anos, ocorre o enriquecimento de metais nos sedimentos, sendo que Fe e Mn tendem a ser os principais constituintes. A transferência de metais-traços da água do mar para o sedimento dá-se por adsorção em partículas, particularmente sobre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , ou associação com a matéria orgânica, mediante a formação de complexos pouco solúveis. Outra possibilidade é a formação de complexos solúveis, favorecida pela afinidade de metais-traços por cloretos. Contudo, no presente estudo, a matéria orgânica mostra ser o fator determinante no carreamento e/ou trapeamento de alguns metais-traços nos sedimentos na região estuarina. Muito provavelmente, as condições físico-químicas da pluma estuarina estão contribuindo para a mudança de comportamento geoquímico da água para o sedimento, devido a uma maior adsorção desses metais com a matéria orgânica quando comparado aos resultados obtidos nos solos da bacia inferior do rio.

Uma explicação para essa tendência é o aumento da estabilidade dos organo-complexos dos metais-traços em regiões com maior salinidade como resultado da neutralização das cargas negativas por cátions de origem marinha. O gradiente de salinidade favorece a floculação desses organo-complexos de maior densidade, seguida da precipitação e deposição no sedimento. Além disso, a maior parte do carbono orgânico particulado (COP) de origem fluvial tem caráter refratário, resistindo à atividade microbológica e aos processos físico-químicos. Dessa forma a maior parte do COP escapa para

os oceanos, representando fonte significativa de carbono orgânico para os sedimentos marinhos (CHESTER, 1990).

## 5.6 COMPARAÇÃO ENTRE A PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS AO LONGO DO ESTUÁRIO

Uma comparação da partição geoquímica dos metais-traços ao longo do estuário foi realizada com base na extração sequencial e no fator de enriquecimento, com intuito de estabelecer o enriquecimento desses metais com relação a fontes naturais ou antrópicas, bem como a influência do aporte desses metais da bacia de drenagem para a zona costeira.

A avaliação da eficiência da extração pseudototal mostrou que o método modificado de USEPA 3051A usando água régia para extração total dos metais no material de referência certificado – CRM (NIST-1646A) foi eficiente, apresentando recuperação acima de 80% para todos os metais, com exceção de Cr que apresenta maior dificuldade de solubilização. Observa-se uma tendência de superestimação dos teores de Zn, Fe e Mn, porém dentro de uma faixa de variação de até 17% do valor certificado. Os valores de recuperação obtidos para o material certificado estão expostos na Tabela 5.14.

**Tabela 5.14** - Recuperação da extração total do MRC com  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  1:3

	Valor lido $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor de referência $\mu\text{g g}^{-1}$	Recuperação (%)
Cu	9,7	10,0	97,0
Zn	42,4	48,9	86,7
Cr	24,9	40,9	61,0
Pb	9,7	11,7	83,0
Ni	20,3	23,0	88,3
Fe*	2,3	2,0	115,0
Mn	276,6	234,5	117,9

\* Concentração em percentual

A eficiência da extração sequencial permitiu verificar o grau de recobrimento dos metais através da comparação entre os teores obtidos a partir da soma das frações e os teores determinados na digestão total. Os resultados da recuperação da extração sequencial estão apresentados nas Tabelas 5.15 - 5.17.

**Tabela 5.15 - Recuperação da extração sequencial nos solos.**

	Soma das frações	Total	Recuperação
	Concentração / $\mu\text{g g}^{-1}$		
Cu	8,6	13,2	65,1
Zn	31,5	51,0	61,8
Cr	11,0	18,6	59,1
Pb	19,1	26,9	71,0
Ni	11,0	15,3	72,0
Fe*	2,0	4,2	47,6
Mn	390,4	800,0	48,8

<sup>a</sup>  $\Sigma$ frações/total x 100

\* Concentração em percentual

**Tabela 5.16 - Recuperação da extração sequencial nos sedimentos do estuário.**

	Soma das frações	Total	Recuperação
	Concentração / $\mu\text{g g}^{-1}$		
Cu	10,4	11,8	88,1
Zn	36,9	49,9	74,0
Cr	27,8	35,2	79,0
Pb	6,2	6,8	91,2
Ni	11,6	12,0	96,7
Fe*	2,5	3,4	71,9
Mn	260,4	473,8	54,9

<sup>a</sup>  $\Sigma$ frações/total x 100

\* Concentração em percentual

**Tabela 5.17 - Recuperação da extração sequencial nos sedimentos da pluma estuarina.**

	Soma das frações	Total	Recuperação
	Concentração / $\mu\text{g g}^{-1}$		
Cu	10,0	7,1	140,8
Zn	54,5	66,2	82,3
Cr	32,3	35,5	91,0
Pb	9,4	10,2	92,1
Ni	16,5	20,3	81,3
Fe*	2,9	4,3	67,4
Mn	669,9	987,7	67,8

<sup>a</sup>  $\Sigma$ frações/total x 100

\* Concentração em percentual

Os resultados vistos nas Tabelas 5.15 - 5.17 indicaram que a soma das frações está mais próxima dos teores determinados na extração total para amostras de sedimento do estuário superior e inferior e na pluma, com recuperações acima de 75%, à exceção de Mn e Fe. Nos solos, a recuperação das frações foi baixa, indicando que o método de extração sequencial utilizado foi pouco eficiente na extração seletiva dos metais do solo. Contudo, apesar da extração sequencial mostrar problemas na recuperação dos teores de metais em relação ao total, o método empregado possibilitou uma comparação da distribuição geoquímica desses metais entre as diferentes interfaces estudadas.

As concentrações dos metais extraídos em cada fração geoquímica correspondente a cada uma das três interfaces: solo, estuário interno (superior + inferior) e pluma estuarina, expostas na Tabela 5.18 e nas Figuras 5.7-513, mostram a distribuição percentual dos metais nas diferentes frações, em relação à fração total. Em geral todos os metais apresentaram maior percentual associado à fração residual (F5). Algumas frações apresentaram teor de metais inferior aos limites de detecção (LDs), cujos valores de LD em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , nas frações F1 a F5, respectivamente, foram: Cu- 0,07; 0,03; 0,06; 0,03 e 0,60; Zn – 0,01; 0,05; 0,38; 0,20 e 0,2; Cr – 0,12; 0,04; 0,17; 0,03 e 3,02; Pb – 0,23; 0,16; 0,27; 0,25; 4,30; Ni – 0,08; 0,10; 0,07; 0,05 e 1,15; Fe – 0,20; 0,40; 0,13; 0,19 e 0,22 e Mn – 0,01; 0,05; 0,02; 0,01 e 0,51. A fração ligada à matéria orgânica parece não ter sido eficientemente extraída, apresentando teor de metais <LD para a maioria dos metais nas três interfaces. Isso sugere que os metais nessa fração estejam mais ligados à matéria orgânica refratária, uma vez que avaliações estatísticas realizadas mostraram haver este tipo de correlação geoquímica. Entretanto, o método para a extração da fração F3 parece não ser tão eficiente quanto o método utilizado para extração matéria orgânica disponível (EMBRAPA, 1999) e não liberou metais em proporção detectável.

**Tabela 5.18** - Concentrações dos metais em  $\mu\text{g g}^{-1}$  nas frações geoquímicas, e percentuais extraídos em relação à soma das frações entre parênteses.

	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Fe*</b>	<b>Mn</b>
Concentração / $\mu\text{g g}^{-1}$							
<b>Solos</b>							
<b>F1</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	187,2(48,0)
<b>F2</b>	1,3 (15,3)	1,3 (4,1)	<LD	<LD	0,5(4,5)	0,02(1,0)	35,6(9,1)
<b>F3</b>	<LD	<LD	1,0 (9,1)	0,7 (3,7)	<LD	0,02(1,0)	6,1(1,6)
<b>F4</b>	0,2 (2,3)	1,2 (3,7)	<LD	<LD	0,2(1,8)	0,02(1,0)	4,2(1,1)
<b>F5</b>	7,0 (82,3)	29,3 (92,1)	10,0 (91,0)	18,4(96,3)	10,3(93,6)	1,9(97,4)	157,3(40,3)
<b>Σ</b>	<b>8,5</b>	<b>31,8</b>	<b>11,0</b>	<b>19,1</b>	<b>11,0</b>	<b>1,9</b>	<b>390,4</b>
<b>Sedimento do estuário superior e inferior</b>							
F1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,33(0,1)
F2	<LD	0,1(0,3)	0,07(0,2)	<LD	0,11(0,9)	0,01(0,4)	7,64(2,9)
F3	0,4(3,8)	<LD	1,28(4,6)	<LD	0,08(0,7)	0,01(0,4)	6,12(2,3)
F4	<LD	1,2(3,3)	0,45(1,6)	<LD	0,18(1,5)	0,01(0,4)	5,22(2,0)
F5	10,0(100)	35,5(96,5)	25,97(93,5)	6,25(100)	11,63(96,9)	2,42(98,4)	241,05(92,6)
<b>Σ</b>	<b>10,4</b>	<b>36,8</b>	<b>27,77</b>	<b>6,25</b>	<b>12,00</b>	<b>2,46</b>	<b>260,36</b>
<b>Sedimento da pluma estuarina</b>							
F1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,96(0,4)
F2	0,46(4,6)	<LD	<LD	<LD	0,01(0,1)	0,03(1,0)	25,53(3,8)
F3	<LD	0,31(0,6)	0,83(2,6)	<LD	0,19(1,1)	0,01(0,3)	41,28(6,1)
F4	<LD	1,52(2,8)	0,13(0,4)	<LD	0,27(1,6)	0,02(0,7)	28,12(4,2)
F5	9,55(95,4)	52,64(96,7)	31,36(97,0)	9,38(100)	15,99(97,1)	2,82(97,9)	571,97(85,4)
<b>Σ</b>	<b>10,01</b>	<b>54,47</b>	<b>32,32</b>	<b>9,38</b>	<b>16,46</b>	<b>2,88</b>	<b>669,86</b>

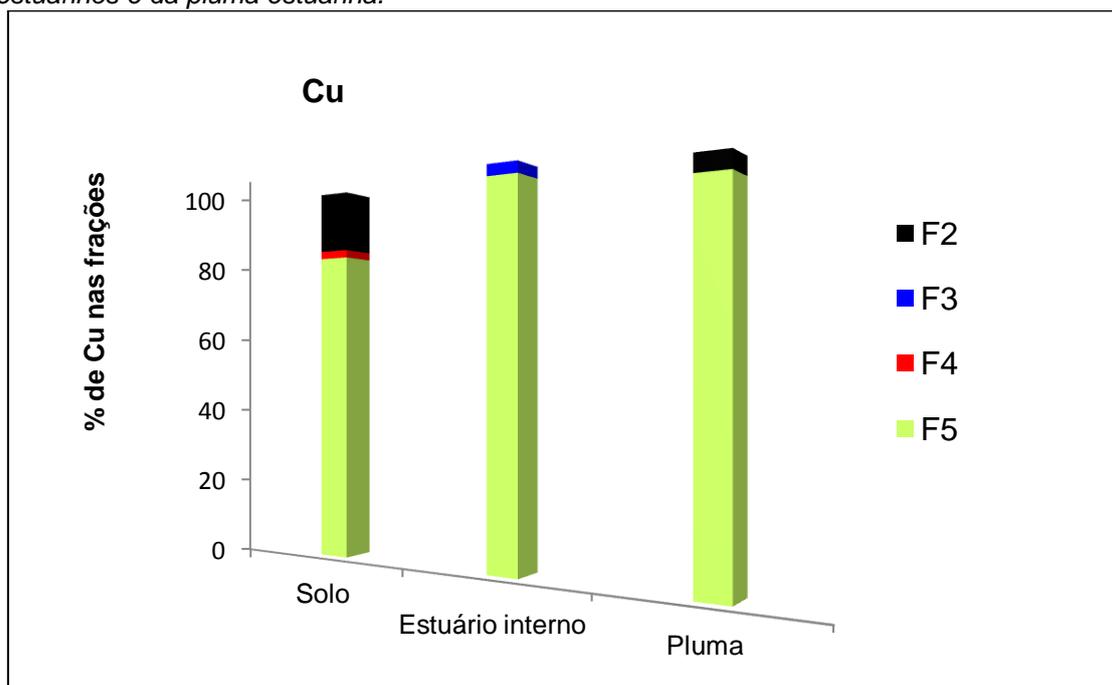
\*concentração em %; F1 - fração trocável; F2 – fração carbonática; F3 – fração ligada à matéria orgânica; F4 – fração ligada a óxidos e F5 – fração residual. Σ - somatório das frações

### Partição de Cobre

A distribuição de Cu (Figura 5.8) mostrou variação significativa entre interfaces estudadas, indicando comportamento geoquímico diferenciado. Embora a literatura relate forte associação de Cu com a matéria orgânica (GOMES *et al.*, 1997; PÉREZ *et al.*, 2007) e a óxidos de Fe e Mn (SILVEIRA *et al.*, 2006), no presente estudo é evidente a menor distribuição de Cu nessas duas frações, bem como a maior distribuição na fração residual. Isto sugere que Cu está preferencialmente associado aos minerais primários residuais e a óxidos de Fe cristalino, principalmente nos sedimentos do estuário interno e da pluma estuarina. Alguns autores também observaram comportamento

semelhante de Cu em sedimento marinho amostrado no Leste da China e atribuíram as altas concentrações de Cu na fração residual à quimissorção ou incorporação desse elemento em minerais de argila (YUAN *et al.*, 2004). Alomary e Belhadj (2007) também observaram que 77,53% de Cu estava associado à fração residual em sedimento marinho amostrado no Mediterrâneo da Algeria.

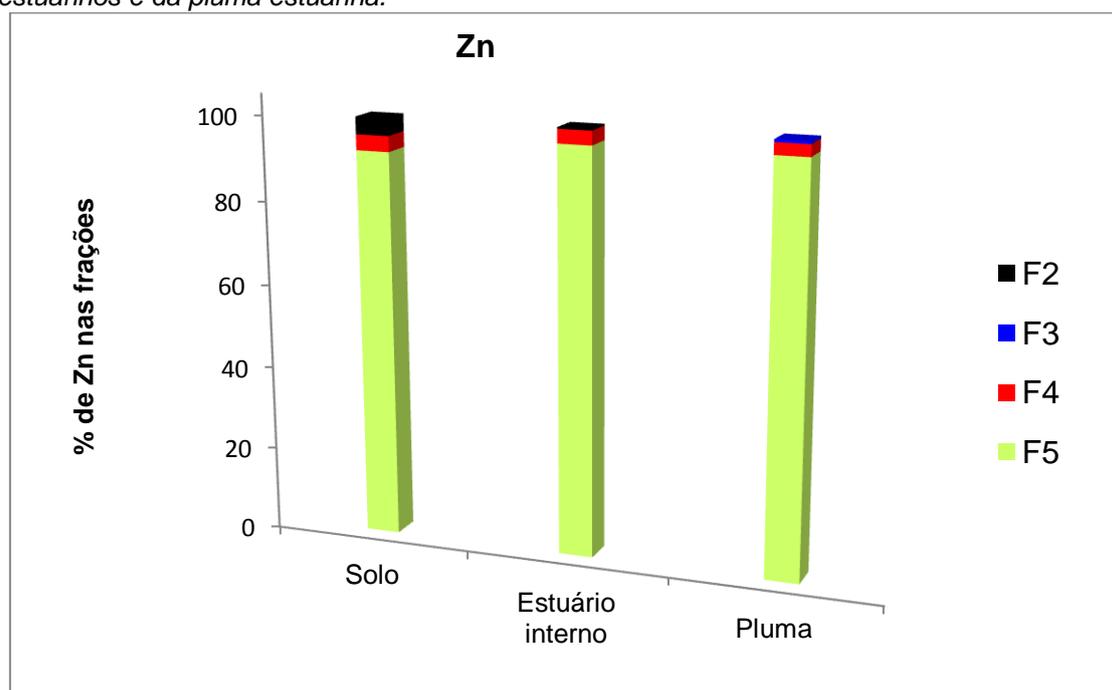
**Figura 5.8** - Distribuição de cobre, em percentagem, nas frações do solo e dos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.



#### Partição de Zn

A distribuição de Zn está coerente com os resultados obtidos por Hseu (2006) que reportou baixa associação de Zn às frações trocável e carbonática em solo tropicais nativos. Segundo os autores a percentagem de Zn ligado a essas duas frações variou de 2 a 6%. Shuman (1985) também relata a predominância de óxidos de ferro cristalino e da fração residual na retenção de Zn em solos. Em estudo realizado por Korfali e Davies (2004) Zn apresentou maiores percentuais (29-40%) ligado à fração residual, seguida de percentagens significativas nas frações carbonática (24-27%) e óxidas (18-28%) em sedimento estuarino do rio Nahr-Ibrahim em Lebanon (USA).

**Figura 5.9** - Distribuição de Zn, em percentagem, nas frações do solo e dos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.

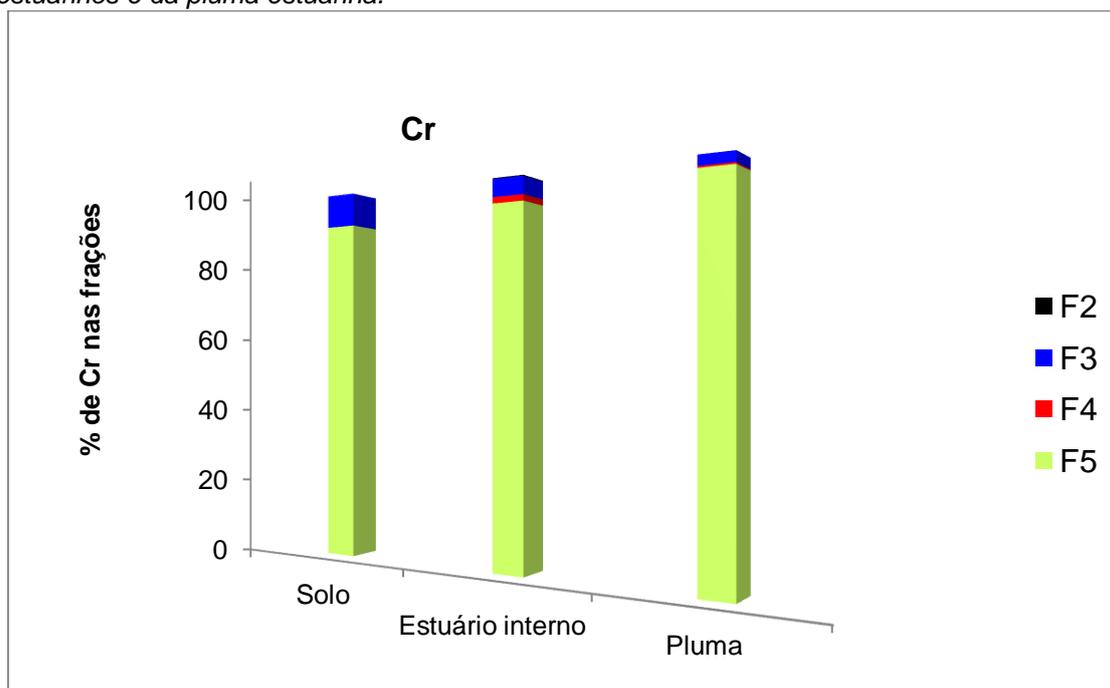


#### *Partição de Cr*

A maior parte de Cr foi encontrada associada à fração residual no solo e nos sedimentos estuarino e da pluma estuarina.

Wu *et al* (2001) encontraram concentrações relativamente altas (> 10%) de Cr ligado à fração orgânica e sedimento superficial do estuário do rio Daliao e na Baía de Yingkou, e atribuem esse comportamento à influência de esgotos orgânicos em alguns estações de amostragem. Entretanto, na maior parte das estações amostrais Cr apresentou maior associação com fração residual, indicando que o Cr está preferencialmente ligado a minerais altamente resistentes e conseqüentemente não está potencialmente disponível, corroborando com os resultados obtidos neste estudo.

**Figura 5.10** - Distribuição de Cr, em percentagem, nas frações do solo e dos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.



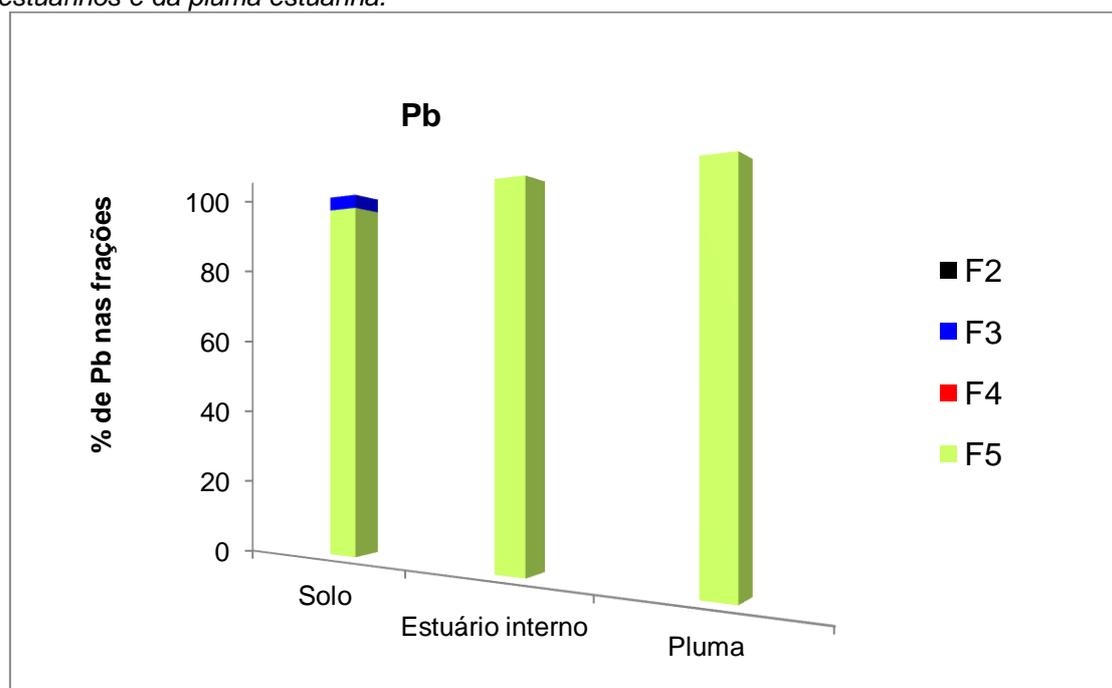
#### *Partição de Pb*

A distribuição de Pb praticamente restringiu-se à fração residual nas três interfaces. Em todas as outras frações, os valores de Pb estavam abaixo do LD (Figura 5.11). Esses resultados estão incoerentes com os resultados apresentados por Alomary e Belhadj (2007), que observaram percentagens significantes de Pb associado às frações carbonática (12,63%), orgânica (28,84%) e ligada a óxidos (15,40%). Entretanto, Pérez et al (2007) reportaram maior associação de Pb com a fração residual em solos de Nova Friburgo (Brasil).

A literatura relata ainda que os principais sítios de adsorção de Pb em solos são os óxidos de Fe e Mn e que a retenção de Pb nesses óxidos é estritamente não específica (quimissorção) resultando na formação de complexos de esfera interna. Isso faz com que esse elemento tenha baixo potencial de remobilização, uma vez que as reações de quimissorção são menos reversíveis que as de troca catiônica. (SHEPPARD; THIBAUT, 1992; PIERANGELI *et al.*, 2001). SILVA e VITTI (2008) encontraram teores de Pb ligado a óxidos de Fe variando de 32 a 40% em Latossolo Vermelho ditroférico

amostrado em Paulínia (Brasil). Em estudo com solos Bertoni (2003) fizeram uma avaliação da mobilidade de cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo-calcário observou aumento no teor de Pb na fração óxido à medida que o pH do solo aumentou. A elevação do pH do solos promove uma desprotonação, liberando sítios para adsorção de Pb nos óxidos de Al, explicando assim a maior retenção nesta fração, fato que não acontece na região costeira do Ceará deste estudo. Latossolos brasileiros possuem grande capacidade de retenção de Pb, sendo que as quantidades adsorvidas dependem do pH (OLIVEIRA, 2002). Mukherjee *et al.* (2009) observaram maior contribuição das frações orgânica e ligada a óxidos de Fe e Mn em sedimento estuarino amostrado em cosistema sundarban na Índia, refletindo a influência antrópica e de processos naturais.

**Figura 5.11** - Distribuição de chumbo, em percentagem, nas frações do solo e dos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.

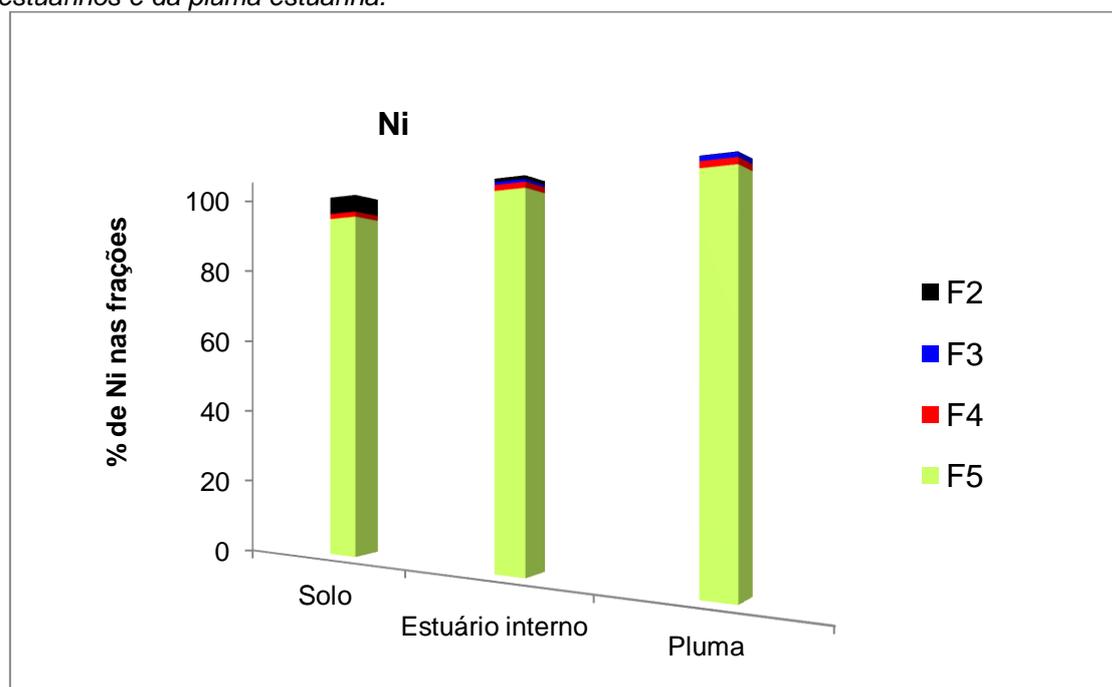


### Partição de Ni

A partição de Ni está coerente com os resultados de Wu *et al.* (2011) e Alomary e Belhadj (2007) que também observaram associação de Ni preferencialmente com a fração residual em sedimento estuarino e marinho

respectivamente. Ainda segundo Wu *et al.* (2011), a fração residual de Ni consiste essencialmente de minerais de silicatos detríticos. Isso significa que os sedimentos são constituídos principalmente de minerais primários e secundários que podem reter os metais-traços em sua estrutura cristalina. Alta concentração de Ni na fração residual indica que esse elemento está fortemente ligado aos solos e sedimentos, apresentando, portanto, baixa mobilidade e biodisponibilidade.

**Figura 5.12** - Distribuição de níquel, em percentagem, nas frações do solo e dos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.



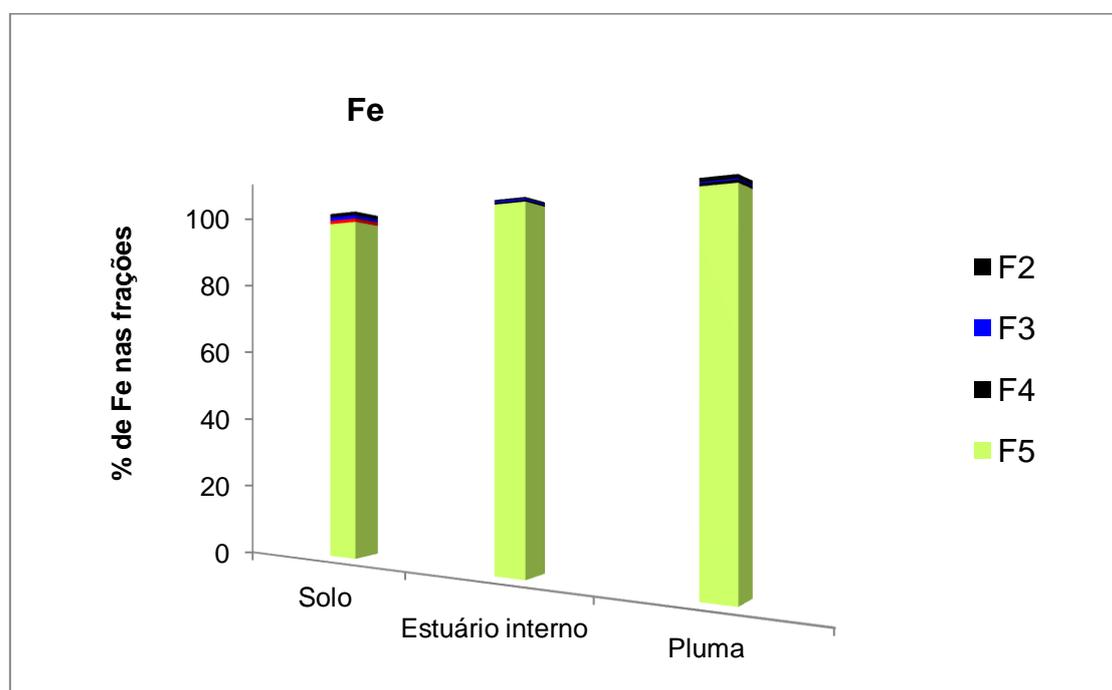
#### Partição de Fe

Ferro apresentou uma distribuição semelhante nos solos e ao longo de todo o estuário, com predominância da fração residual (97,4; 98,4 e 97,9%), respectivamente no solo, no estuário interno e na pluma estuarina. Não houve contribuições significativas das outras frações, cuja variação foi de 0,38 a 1,0% nas três interfaces (Figura 5.13).

Esse resultado está de acordo com o reportado por Yuan *et al.* (2004) e Alomary e Belhadj (2007) que também encontraram percentual de 90 a 90,68%, respectivamente de Fe ligado à fração residual, sendo o elemento com menor mobilidade no sedimento com teores muito baixos nas frações trocável

(0,02%) e carbonática 1,01%). Mukherjee *et al.* (2009) também verificaram que a fração residual domina a retenção de Fe e outros metais, com contribuições acima de 80% em sedimento estuarino, refletindo disponibilidade restrita, uma vez que esses metais são retidos por minerais de silicato nessa fração. Korfali e Davies (2004) também relatam ocorrência de Fe predominantemente na fração residual, corroborando com fontes natural de Fe em sedimentos amostrados de Nahr-Ibrahim.

**Figura 5.13** - Distribuição de ferro, em percentagem, nas frações do solo e dos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.

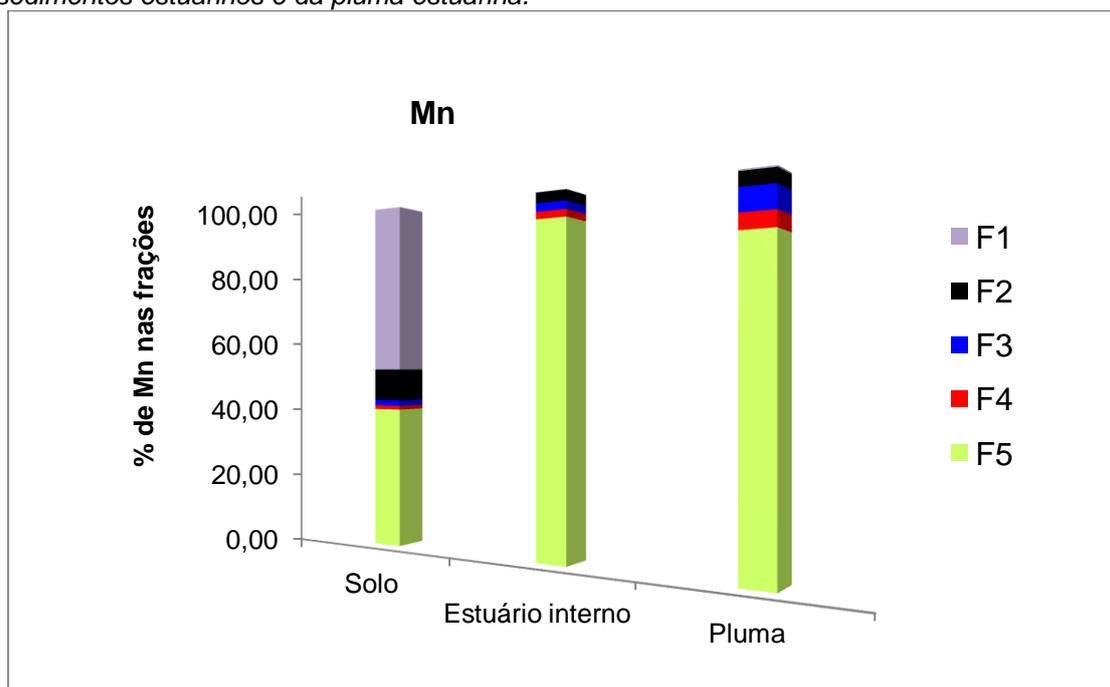


#### *Partição de Mn*

A partição de Mn foi diferenciada nas três interfaces, bem como em relação aos outros metais, mostrando uma contribuição maior das frações trocável e carbonática, principalmente nos solos (Figura 5.14). Esse comportamento diferenciado de Mn sugere maior mobilidade de Mn em solos, uma vez que esse metal parece estar adsorvido na superfície dos solos principalmente por interações eletrostáticas, podendo ser remobilizado por processo de troca catiônica e dissociação da fase carbonática em condições ácidas.

Os resultados encontrados neste estudo estão incoerentes com resultados obtidos por Wu *et al.* (2011) que observaram percentuais de 6,60; 58,81 e 19,33% de Mn, respectivamente nas frações trocável, carbonática e residual em sedimentos estuarinos. Contudo, esse comportamento diferenciado pode estar relacionado ao teor de carbonatos nos sedimentos analisados neste estudo, uma vez que os autores afirmam que os teores totais de Mn sofreram acréscimos para amostras com maior teor de carbonato. Os resultados obtidos neste estudo também estão em desacordo com o observado por Pérez *et al.* (2007) que relatam maior associação de Mn à fração residual em solos, principalmente incluso na estrutura de minerais de silicato. Por outro lado, Yuan *et al.* (2004) observaram um comportamento semelhante ao deste estudo, em que Mn se distribuiu nas quatro frações: carbonática, orgânica, ligada a óxidos e residual em sedimentos marinhos.

**Figura 5.14** - Distribuição de manganês, em percentagem, nas frações do solo e dos sedimentos estuarinos e da pluma estuarina.



Com base nos resultados obtidos por meio da partição geoquímica dos metais, pode-se inferir que todos os metais quantificados apresentam-se na forma menos lábil, estando associados preferencialmente a minerais primários da fração residual, o que indica forte contribuição de fontes naturais. Observa-se também que a contribuição da fração residual é maior no estuário e na

pluma estuarina. Esse resultado fortalece a hipótese de que os sedimentos tenham maior contribuição da fração argilosa (minerais primários residuais), capaz de reter mais os metais, elevando a concentração total dos mesmos nessas duas interfaces, em relação aos solos. Os resultados obtidos estão de acordo os resultados reportados por Alomary e Belhadj (2007) e Mukherjee (2009) que também observaram predominância da fração residual na retenção dos metais Cr, Cu, Fe, Ni e Zn. Apenas Pb mostrou estar predominantemente distribuído entre a frações orgânica e residual, em sedimentos marinhos do Mediterrâneo da Algeria.

A associação dos metais-traços à matriz mineral nos solos do Baixo Jaguaribe foi bem evidenciada com os dados estatísticos, que mostraram forte correlação destes metais com Al, Fe e Mn. Por outro lado, tanto em sedimentos estuarinos quanto da pluma, os dados estatísticos indicam forte associação dos metais-traços com a matéria orgânica. Provavelmente, essa associação não foi bem evidenciada na extração sequencial devido à dificuldade de solubilização da matéria orgânica refratária, ressaltando a importância real da labilidade da matéria orgânica quantificada como facilmente oxidável. Por outro lado, a fração carbonática mostrou ser mais significativa na região de estudo do que em outras regiões do mundo.

Dessa forma, um estudo mais detalhado da partição geoquímica de metais, utilizando diferentes condições de temperatura, pH, reagentes e até mesmo o uso de técnica mais sensível na determinação dos metais poderia fornecer informações mais precisas a respeito do fracionamento dos metais. Kim e McBride (2006), por exemplo, estudaram a reversibilidade das etapas de extração da matéria orgânica e de óxidos de Fe e Mn, além utilizar dois reagentes diferentes para cada fração. Os autores concluíram que nenhum dos esquemas de extração utilizados forneceu resultados consistentes com a dissolução seletiva dos metais em solos minerais e orgânicos.

## 5.7 FATOR DE ENRIQUECIMENTO DOS METAIS-TRAÇOS

O impacto antrópico foi quantificado pelo cálculo do fator de enriquecimento (FE), dos metais-traços, através da normalização com Al, conforme descrito no item 4.10, página 77. Valores de FE dos metais-traços estão apresentados nas Tabelas 5.19 e 5.20. Nos solos, os FEs variaram de 0,1 a 2,5 para Cu; 0,9 a 20 para Pb; 0,2 a 2,5 para Zn; 0,1 a 7,0 para Cr e 0,0 a 2,1 para Ni. Nos sedimentos do estuário, a variação de FE foi 0,1 a 1,0 para Cu; 0,2 a 2,5 para Pb; 0,1 a 1,5 para Zn; 0,1 a 1,7 para Cr e 0,1 a 1,1 para Ni. Nos sedimentos da pluma estuarina, houve variação de 0,4 a 12 para Cu; 0,4 a 86,1 para Pb; 0,2 a 57 para Zn; 0,6 a 29,0 para Cr e 0,3 a 20,9 para Ni. Comparando-se os FE por estações amostradas, o enriquecimento de Pb foi mais significativo, frente aos FE mais baixos obtidos para Cr, Cu, Zn e Ni, com poucas exceções para Cr e Zn. Em geral, os FE dos metais neste estudo seguiram a ordem: Pb>Zn>Cr>Cu>Ni.

**Tabela 5.19** - Fator de enriquecimento dos metais-traços nos solos da bacia inferior do rio Jaguaribe (fração < 0,063mm).

Pontos	Tipo de solo	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni
<b>Fortim</b>						
SF <sub>1</sub>	Nq	0,1	1,6	0,3	0,2	0,0
SF <sub>2</sub>	Nq	0,3	4,1	0,9	0,4	0,1
SF <sub>3</sub>	Nq	0,1	2,3	0,5	0,3	0,1
SF <sub>4</sub>	Nq	0,1	2,2	0,5	0,4	0,1
SF <sub>5</sub>	Gs	0,2	1,7	0,4	0,2	0,0
SF <sub>6</sub>	Gs	0,2	3,1	0,7	0,4	0,1
SF <sub>7</sub>	Nf	1,6	11,9	2,5	2,3	1,2
SF <sub>9</sub>	Gs	2,0	11,7	2,5	2,5	1,3
<b>Itaiçaba</b>						
Sl <sub>2</sub>	Nq	0,5	2,4	0,5	7,0	0,3
Sl <sub>3</sub>	Nf	0,3	4,4	0,9	0,8	0,5
Sl <sub>4</sub>	AVA	0,3	4,1	0,9	0,5	1,1
Sl <sub>5</sub>	AVA	0,3	2,3	0,5	0,4	0,1
Sl <sub>6</sub>	PLh	0,3	5,3	1,1	0,5	0,2
Sl <sub>7</sub>	PLh	0,1	0,9	0,2	0,3	0,1
Sl <sub>8</sub>	AVA	0,2	2,5	0,5	0,5	0,1
Sl <sub>9</sub>	Nf	2,2	10,6	2,2	2,5	1,6
Sl <sub>10</sub>	Nf	0,6	0,6	0,1	1,1	0,4
Sl <sub>11</sub>	Gs	2,5	11,8	2,5	3,1	2,1
Sl <sub>12</sub>	Nq	1,6	20,0	4,2	0,3	0,1
Sl <sub>13</sub>	Nq	0,9	2,7	0,6	0,1	0,0
Sl <sub>14</sub>	Nq	1,5	8,6	1,8	1,8	1,2
Sl <sub>15</sub>	Nq	1,4	7,0	1,5	2,1	1,3
Sl <sub>16</sub>	Nq	0,4	0,9	0,2	0,7	0,3

**Dn** - Dunas; **Nq** - Neossolo quartizarênico; **Gs** - Gleissolo sálico; **Nf** - Neossolo flúvico; **AVA** - Argissolo Vermelho Amarelo; **PLh** - Planossolo háptico

**Tabela 5.20** - Fator de enriquecimento dos metais-traços em sedimento do estuário interno e da pluma estuarina do rio Jaguaribe (fração < 0,063mm).

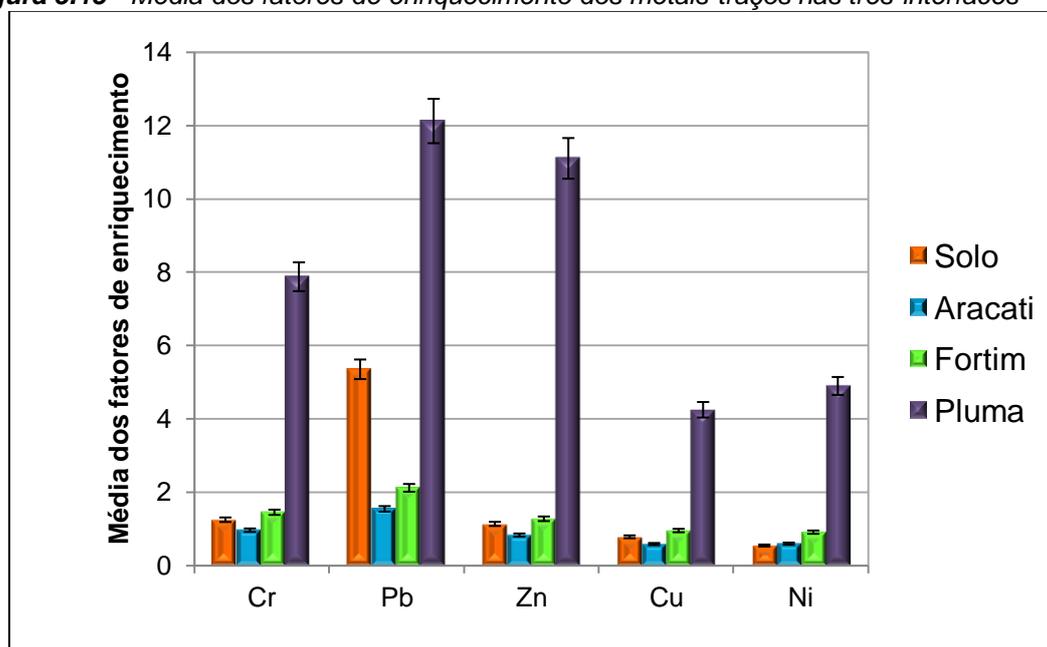
	Pontos	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni
<b>Estuário interno</b>						
	E <sub>1</sub>	0,8	1,7	1,1	1,3	0,8
	E <sub>2</sub>	1,0	2,5	1,5	1,7	1,0
	E <sub>3</sub>	1,0	2,4	1,3	1,5	0,9
FORTIM	E <sub>4</sub>	1,0	2,1	1,3	1,5	1,1
	E <sub>5</sub>	1,0	1,9	1,3	1,4	0,9
	E <sub>6</sub>	0,8	2,1	1,1	1,3	0,7
	E <sub>7</sub>	1,0	2,5	1,3	1,5	0,9
ARACATI	E <sub>8</sub>	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
	E <sub>9</sub>	0,7	1,9	1,1	1,3	0,8
<b>Pluma estuarina</b>						
	P <sub>1</sub>	1,3	1,8	2,1	2,3	1,4
	P <sub>3</sub>	0,4	2,1	0,8	1,1	0,3
	P <sub>4</sub>	2,4	11,9	6,0	8,1	2,1
	P <sub>5</sub>	8,4	4,1	18,8	29,0	7,8
	P <sub>6</sub>	1,6	1,7	5,7	3,2	1,9
	P <sub>7</sub>	1,0	1,9	1,1	2,5	1,5
	P <sub>9</sub>	0,4	0,4	0,2	0,6	0,3
	P <sub>10</sub>	10,4	16,3	24,4	28,7	7,7
	P <sub>12</sub>	0,2	1,0	0,3	1,3	0,4
	P <sub>13</sub>	5,5	7,8	7,2	11,0	6,4
	P <sub>14</sub>	8,6	18,5	14,8	2,6	10,5
	P <sub>15</sub>	12,0	86,1	57,0	6,9	20,9
	P <sub>16</sub>	1,3	1,8	2,1	2,3	1,4

A Figura 5. 15 ilustra a tendência de enriquecimento dos metais-traços nas três interfaces, ressaltando uma diferenciação no estuário interno com valores maiores na região de Fortim em comparação à Aracati, confirmando mais uma vez um incremento no aporte por fontes antrópicas em Fortim.

O enriquecimento dos metais nos solos e sedimentos pode ter origem tanto de fontes naturais, por intemperismo de rochas e processos diagênicos, quanto por fontes antrópicas. Estudos realizados com materiais puros têm mostrado que o chumbo é o metal pesado mais fortemente adsorvido pela hematita (MCKENZIE, 1980). Já pela goethita e ácidos húmicos, somente o cobre é mais fortemente retido que o chumbo. Em regiões de clima tropical as intempéries ocorrem de maneira acentuada devido às elevadas temperaturas aliada à alta pluviosidade. Este fenômeno acelera a degradação e a mudança dos compostos químicos, orgânicos e inorgânicos, podendo aumentar a disponibilidade de metais ao meio, com mais rapidez e em maior quantidade. Segundo Zang e Liu (2002), valores de FE entre 0,5 e 1,5 sugerem que o metal pode ser originado da matriz mineral ou de processos intempéricos naturais.

Entretanto,  $FE > 1,5$  sugere que uma porção significativa do metal é de origem antrópica.

**Figura 5.15** - Média dos fatores de enriquecimento dos metais-traços nas três interfaces



Os resultados expostos nas Tabelas 5.18 a 5.20 mostram grande variação nos FE com relação às estações amostradas. Assim, para melhor apresentação dos resultados, foi elaborada uma Tabela baseada na percentagem de amostras com FE superior a 1,5 que indicam enriquecimento dos metais em cada ambiente (Tabela 5.21).

Com base na Tabela 5.21, observa-se que nos solos, menos que trinta por cento das amostras apresentaram valores de  $FE > 1,5$  para Cu e Ni, sugerindo que esses metais podem ser devidos à composição geológica da matriz mineral, revelando enriquecimento natural, e que possivelmente nas estações em que FE foram superiores a 1,5 esteja ocorrendo enriquecimento antrópico de algumas fontes pontuais, uma vez que estas estações SF<sub>7</sub> e SF<sub>9</sub> em Fortim e SF<sub>2</sub>, SF<sub>9</sub>, SF<sub>11</sub>, SF<sub>14</sub> e SF<sub>15</sub> em Itaipaba apresentaram solos sob atividade antrópica com uso do solo para plantação de carnaúba ou pasto. Para Cr e Zn 30% das amostras apresentaram  $FE > 1,5$  e para Pb 100% das amostras apresentaram  $FE > 1,5$ , indicando contaminação antrópica desse metal.

No estuário, todos os valores de FE foram inferiores a 1,5 para Zn, Cu e Ni. Por outro lado, 90% das amostras mostraram enriquecimento de Pb. Já Cr está sendo enriquecido em pouco mais de 30% das amostras.

Muito provavelmente os metais chegam na pluma estuarina associados à matéria orgânica do material particulado em suspensão transportado pela alta descarga fluvial no período amostrado, e encontram condições favoráveis à sua deposição no sedimento, conforme mostraram as correlações geoquímicas.

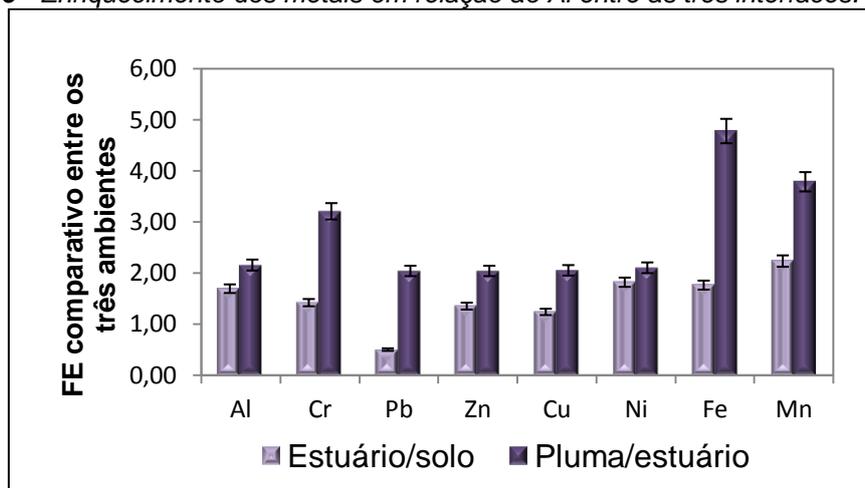
**Tabela 5.21** - Percentagem de amostras com FE dos metais-traços > 1,5 em cada interface.

	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>
<b>Solo</b>	48	100	48	28	16
<b>Estuário</b>	33	90	0	0	0
<b>Pluma</b>	77	85	69	62	62

A Figura 5.16 ilustra o enriquecimento dos metais em relação ao Al entre as três interfaces. Observa-se enriquecimento maior do estuário para pluma em comparação ao enriquecimento solo-estuário. Duas hipóteses podem explicar esse comportamento, a primeira é que os sedimentos da pluma estuarina apresentem composição mais argilosa, reduzindo a proporção silte/argila. Sendo argilosos, os sedimentos possuem maior área superficial capaz de reter os metais. Outra hipótese é que os metais sofram maior interação com a matéria orgânica, favorecida pelas condições hidroquímicas dessa interface.

De acordo com os dados estatísticos, pode-se inferir que a última hipótese seja mais coerente, dada a maior correlação nos sedimentos entre os metais-traços e a matéria orgânica, principalmente na pluma estuarina. Porém os resultados da extração sequencial mostram maior contribuição da fração residual na pluma estuarina, em relação ao estuário e aos solos, revelando também a importância de minerais de argila na retenção dos metais nessa interface.

**Figura 5.16** - Enriquecimento dos metais em relação ao Al entre as três interfaces.



Diante do que foi exposto, é possível supor que, com exceção de Pb, os metais-traços estão presentes no solo do Baixo Jaguaribe devido a fontes naturais. A alta CTC do solo sugere a remobilização desses metais sob condições físico-químicas favoráveis, podendo ser lixiviados e transportados por águas superficiais, e assim atingirem o estuário, associados aos minerais primários e secundários. Nesse novo ambiente de mistura de águas doce e salina, os metais encontram condições favoráveis a sua complexação com a matéria orgânica refratária, sendo carregados diretamente para a pluma. Por isso não foi observado enriquecimento dos metais nos sedimentos estuarinos.

Os metais-traços são carregados para pluma estuarina, complexados com a matéria orgânica refratária de origem fluvial, onde encontram condições de salinidade favoráveis à formação de organo-complexos mais estáveis, que frente ao alto gradiente de salinidade sofrem floculação e se depositam no sedimento. Embora metais-traços não tenham apresentado correlação com Al nos sedimentos, a extração sequencial sugere associação desses metais aos minerais de argila. Muito provavelmente, esses processos de interação entre os metais-traços e o Al dos sedimentos não foram identificados nas correlações estatísticas, devido à diferença dos métodos de abertura das amostras, uma vez que a extração parcial permite apenas a liberação de Al mais lábil, enquanto que a abertura total na última etapa da extração sequencial permite a solubilização de boa parte, se não completa dissolução dos filosilicatos ricos em Al.

# CONCLUSÃO

O teor de metais nos solos encontra-se na faixa de concentração natural para solos do Brasil e do Mundo. Alta composição arenosa sugere que os solos do Baixo Jaguaribe passaram por intenso processo intempérico que resultou em solos moderadamente ácidos com alta CTC. Assim, como a alta saturação por bases (solos eutróficos) mostra a influência das estações secas pronunciadas na formação dos solos do Baixo Jaguaribe. Associada ao pH e a alta saturação por bases, a CTC indica que estes solos possuem alto potencial de adsorção de metais na fração trocável, e também provável mobilização destes por novas trocas catiônicas. Os solos podem ser considerados como solos minerais, em decorrência dos baixos teores de matéria orgânica encontrados.

Todos os metais estão correlacionados significativamente com o teor de finos nos solos. Pode-se inferir ainda que, tanto as características físicas e químicas, quanto o uso dos solos do Baixo Jaguaribe, são significativas na retenção de metais.

Os parâmetros hidroquímicos mostraram pouca ou quase nenhuma variação espacial no estuário. Os valores de salinidade no estuário e na pluma aumentam à medida que se afasta do continente, enquanto que os valores de pH foram relativamente mais altos no estuário, caracterizando essa massa d'água como neutra ou levemente alcalina. O nível de oxigênio dissolvido no estuário do rio Jaguaribe é alto, chegando a ser comparável ao da pluma estuarina, provavelmente fruto da grande vazão do rio no período de

amostragem, evidenciando uma diluição dos rejeitos provenientes de fontes diversas, situadas na bacia inferior do rio.

Análise granulométrica dos sedimentos mostrou maior contribuição da fração arenosa na constituição granulométrica, tanto no estuário, como na pluma estuarina.

Os baixos teores de matéria orgânica (<<10%) caracterizaram os sedimentos superficiais do estuário e da pluma estuarina do rio Jaguaribe como sedimento mineral. Apesar de baixos, os teores de matéria orgânica estão coerentes com valores encontrados na literatura.

Em geral, as concentrações dos metais obtidas nos sedimentos indicaram um leve enriquecimento dos metais-traços na pluma estuarina em relação ao estuário, para o período amostrado.

O tratamento estatístico mostrou alta correlação positiva entre Cr, Ni, Cu e Zn, indicando que os metais presentes nos sedimentos ao longo do estuário são oriundos de mesma fonte. Alta correlação desses metais com a matéria orgânica sugere que esta é o principal carreador geoquímico desses elementos, formando complexos com os metais-traços e se depositando no sedimento, caracterizando enriquecimento autóctone. Essa hipótese é corroborada pela falta de correlação entre esses metais e os elementos maiores: Fe, Al e Mn.

A análise de agrupamento indica um comportamento geoquímico dos metais-traços semelhante ao longo do gradiente estuarino, revelando, contudo, uma maior tendência à complexação dos metais-traços com a matéria orgânica na pluma estuarina, dada a associação mais forte entre esses metais, especialmente Cu, Ni, Cr, com a matéria orgânica, observada neste ambiente. Essa observação corrobora com os maiores teores de metais-traços obtidos na pluma estuarina em comparação com o estuário, muito provavelmente devido ao carreamento dos metais e/ou à mudança nos parâmetros hidroquímicos, principalmente a salinidade, que atuam na geoquímica desses metais.

A partição geoquímica dos metais sugere que todos os metais quantificados apresentam-se na forma menos lábil, estando associados preferencialmente à fração residual, indicando forte contribuição de fontes naturais. Observa-se também que a contribuição da fração residual é maior no estuário e na pluma estuarina. Esse resultado fortalece a hipótese de que os sedimentos tenham maior contribuição da fração argilosa (minerais primários residuais ou neoformados), capazes de reter mais os metais, elevando a concentração total dos mesmos nessas duas interfaces e principalmente na pluma estuarina, em relação aos solos.

Os FE calculados para os metais-traços neste estudo seguiram a ordem: Pb>Zn>Cr>Cu>Ni. Em geral, os fatores de enriquecimento mostraram contribuição natural da matriz mineral em solos e sedimentos. Na pluma estuarina todos os metais-traços apresentaram enriquecimento em pelo menos 62% das estações amostrais. Muito provavelmente os metais chegam nesse ambiente associados à matéria orgânica do material particulado em suspensão transportado pela alta descarga fluvial no período amostrado, e encontram condições favoráveis à sua deposição no sedimento, muitas vezes associados ao material argiloso.

O estuário em suas porções superior e média não mostrou alta capacidade de retenção, permitindo que os maiores teores e enriquecimento de metais-traços ocorressem em sedimentos da pluma estuarina, caracterizando este estuário como baixo retentor dos metais-traços Cu, Pb, Zn, Ni e Cr para o período estudado.

## REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10.703, 1989, *ABNT*, Rio de Janeiro.
- ABREU, I. M. **Distribuição geoquímica de carbono, nitrogênio e fósforo em sedimentos estuarinos do rio Jaguaribe-Ce.** 2004. 95f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.
- ABREU, I. M.; LACERDA, L. D.; MARINS, R. V.; Estimativa das emissões de carbono, nitrogênio e fósforo para o estuário do rio Jaguaribe. VI Congresso de Ecologia do Brasil. Fortaleza, 163-164p. 2003.
- AGUIAR, J.E.; MARINS, R.V.; ALMEIDA, M.D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traços em sedimentos da plataforma continental do Ceará. **Geochimica Brasiliensis**. v. 21, p. 304-323, dez. 2007.
- Aguiar, J. E. **Comparação de Metodologias para Caracterização da Geoquímica de Metais-traços em Sedimentos da Plataforma Continental do Ceará.** 2007. 114f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- AHNSTROM, Z. S.; PARKER, D. R. Development and Assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 63, p. 1650-1658, nov./dez. 1999.
- ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. C.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Sci. Agron.** v. 27, p. 729-737, out./dez. 2005.
- ALLOWAY, B. J., Heavy metals in soils. John Wiley & Sons: New York, 1995, 337p.
- ALOMARY, A. A.; BELHADJ, S. Determination of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) by ICP-OES and their speciation in Algerian Mediterranean Sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure. **Environ. Monit Assess.** v. 135, p. 265-280, mar. 2007.
- ALOUPI, M.; ANGELIDIS, M. O. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea **Environ. Pollut.** v. 113, p. 211-219, set. 2001.
- ANDERSEN, M. K.; RAULUND-RASMUSSEN, K.; HANSEN, H. C. B.; STROBEL, B. W. Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. **European Journal of Soil Science.** v.53, p. 491-502. set. 2002.

ANDREU, V.; GIMENO-GARCÍA, E. Total content and extractable fraction of cadmium, cobalt, copper, nickel, lead, and zinc in calcareous orchard soils. **Commun Soil Sci Plant Anal.** v. 48, p. 2633-2644, dez. 1996.

ARAN, D.; MAUL, A.; MASFARAUD, J. F. A spectrophotometric measurement of soil cation exchange capacity based on cobaltihexamine chloride absorbance. **Surface Geosciences (Pedology).** v. 340, p. 865-871, nov. 2008.

ATKINS, P. W.; Physical Chemistry, 5ªed. Oxford University Press: Oxford, 1994, 1031p.

BACARDIT, M.; KRACHLER, M.; CAMARERO, L. Whole-catchment inventories of trace metals in soils and sediments in mountain lake catchments in the Central Pyrenees: Apportioning the anthropogenic and natural contributions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 82, p. 52-67, 2012.

BARRETO, C. P.; ARINS, R. V.; OLIVEIRA, R. C. B., Avaliação da retenção de carbono por solos do Baixo Jaguaribe, Ceará. Simpósio Internaciona do INCT-TMC-Ocean, p.70, Fortaleza, 2011.

BERTONI, J. C. **Fracionamento de Cd, Cu, Pb e Zn em solos oxídicos: proposta de metodologia e sua aplicabilidade para área contaminada.** 2003. 188f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.

Bezerra, L. J. C. **Caracterização dos Tabuleiros Pré-Litorâneos do Estado do Ceará. 2009. 132f.** Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

BIGARELLA, J.J e MOUSINHO, M.R. Considerações a respeito dos terraços fluviais, rampas de coluvio e várzeas. **B. Paran. Geogr.** v. 16, p.153-197. 1965.

BIOND, C. M., **Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco.** 2010. 58f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

BOHN, H. C.; MCNEAL, B. C.; O'CONNOR, G. A., Soil Chemistry: John Wiley: New York, 1979.

BOLUDA, R.; ANDREU, V.; PONS, V.; SÁNCHEZ, J., Contenido de metales pesados (Cd, Co, Cr, Ni, Pb y Zn) em suelos de la comarca de La Plana de Requena-Utiel (Valencia). **Anal Edafol Agrobiol.** v. 47, p. 1485-1502, jan. 1988.

BRANCHUTC, S., Geoderma, 125, 11-4, 2005.

BROWN, E. T.; LE CALLONNEC, L.; GERMAN, C. R. Geochemical Cycling of redox-sensitive metals in sediments from Lake Malawi: A diagnostic paleotracer

for episodic changes in mixing depth. **Geochim. et Cosmochim. Acta.** v. 64, p. 3515-3523, mar. 2000.

BRUAND, A. Concentration and mobility of lithogenic trace metals in soils: significance of anthropogenic lateral redistributions. **Geoscience.** v. 334, p. 581-582, 2002.

BURAK, D. L. Geoquímica e distribuição de metais pesados em solos na região de Unaí, Paracatu e Vazante, MG. 2008. 173f. Tese (Doutorado e Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Minas gerais, 2008.

CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; CURI, N. Baseline Concentration of Heavy Metals in Brazilian Latosols. **Communications in Soil Sci. And Plant Analysis.** v. 34, p. 547-557. 2003.

CABELO-GARCIA, A.; PREGO, R. Land inputs, behaviour and contamination levels of copper in a ria estuary (NW Spain). **Marine Environmental Research.** v. 56, p. 403-422, 2003.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesq. Agropec. Bras.** v. 40, p. 361-367, 2005.

CARNEIRO, M. A. C.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. **Comportamento de espécies herbáceas em misturas de solo com diferentes graus de contaminação com metais pesados.** *Pesq. Agropec. Bras.* v. 37, p. 1629-1638, nov. 2002.

CHAKRABORTY, P. Speciation of Co, Ni and Cu in the coastal and estuarine sediments: Some fundamental characteristics. **Journal of Geochemical Exploration,** v. 115, p. 13-23. fev. 2012.

CHESTER, R., *Marine Geochemistry.* London, Unwin Hyman, 1993, 698p.

CONAMA. Parâmetros, definições e limites de áreas de preservação permanente. Resolução nº 303 de 20 de março de 2002. DOU 13/05/2002.

COOK, J. M.; GARDNER, M. J.; GRIFFITHS, A. H.; JESSEP, M. A.; RAVENSCROFT, J. E.; YATES, R. The comparability of sample digestion techniques for the determination of metals in sediments. **Mar. Pollut. Bull.** v.34, p. 637-644. 1997.

COOPER, D. C.; MORSE, J. W., J. Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: Application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. **Environ. Sci. Technol.** v. 32, p.1076-1078, fev. 1998.

CORNUS, S.; DESCHATRETTES, V.; SALVADOR-BLANDS, S. ; CLOZEL, B. ; HARDY, M.; BRANCHUT, S; LE FORESTIER, L. Trace element accumulation in mn-fe-oxide nodules of a planosolic horizon. **Geoderma**. v. 125, p. 11-24. ago. 2005.

CORRÊA, M. O. D. A. **Estudo da fauna aquática associada à vegetação do mangue do Rio da Fazenda, Ubatuba (SP), através de experimentos de manipulação**. 2008. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2008.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio betari no parque estadual turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil. **Quim. Nova**, v. 29, p. 40-45, ago. 2006.

COX, M. E.; Preda, M.; **Mar. Pollut. Bull.** 2003, 46, 1615.

DAVIDSON, C. M., THOMAS, R. P., MC VEY, S. E., PERALA, R., LITTLEJOHN, D., URE, A.M. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. **Analytica Chim. Acta**. v. p. 291, 277-286. nov. 1994.

DAVIS, A. P.; SHOKOUHIAN, M.; Ni, S., Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. **Chemosphere**, v. 44, p. 997-1009, set. 2001.

DE PAULA, F. C.; LACERDA, L. D.; MARINS, R. V.; AGUIAR, J. E.; OVALLE, A. R. C.; FILHO, C. A. T. F. Emissões naturais e antrópicas de metais e nutrientes para a bacia inferior do rio de contas, Bahia. **Quim. Nova**, v. 33, p. 70-75. nov. 2010.

DIAS, F. J. S.; LACERDA, L. D.; MARINS, R. V.; PAULA, F. C. F. Comparative analysis of rating curve and adp estimates of instantaneous water discharge through estuaries in two contrasting brazilian rivers. **Hydrological Process**.v. 25, p. 2188–2201. 2011.

DIAS, F. J. S.; MARINS, R. V.; MAIA, L. P. Hydology of a well-mixed estuary at the Semi-arid Notheastern brazilian coast. **Acta Liminológica Brasiliensia**, v. 21, p. 377–385, 2009.

DOMINGUES, T. C. G. **Teor de Metais Pesados em Solo Contaminado com Resíduo de Sucata Metálica, em Função de sua Acidificação**. 2009. 75f. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Agroambientais) - Instituto Agrônômico, Campinas, 2009.

DOS ANJOS, V. D. E. **Especiação de Cobre e Arsênio no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá**. 2006. 175f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

DU LAING, G.; DE GRAUWE, P.; MOORS, W.; VANDECASTEELE, B.; LESAGE, E.; MEERS, E.; TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G. Factors affecting

metal concentrations in the upper sediment layer of intertidal reedbeds along the river Scheldt. **Journal of Environmental Monitoring**. v.9, p. 449-445. 2007.

DU LAING, G.; DE VOS, R.; VANDECASTEELE, B.; LESAGE, E.; TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G. Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. v. 77, p..589-602, out. 2008.

DU LAING, G.; RINKLEBE, J.; VANDECASTEELE, B.; MEERS, E.; TACK, F. M. G. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. **Science of the Total Environment**. v. 407, p. 3972-3985. set. 2009.

DZWONKOWSKI, B.; Yan, X. H. Tracking of a Chesapeake Bay estuarine outflow plume with satellite-based ocean color data. **Continental Shelf Research**. v. 25, p. 1942–1958. out. 2005.

ESTEVEZ, F. A., Fundamentos de Limnologia. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 602 p.

FACCHINELLI A, SACCHI E, MALLIN L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. **Environ. Pollut**. v. 114, p. 313-324. 2001.

FADIGAS, F. S.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; dos ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**. v. 61, p. 151-159, 2002.

FADIGAS, F. S.; AMARAL-SOBRINO, N. M. B.; MAZUR, N.; DOS ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Estimation of Reference Values for Cadmium, Cobalt, Chromium, Copper, Nickel, Lead, and Zinc in Brazilian Soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 37, p. 945-959. nov. 2006.

FIEDLER, H. D.; LOPEZ-SANCHEZ, J. F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; QUEVAUVILLER, P. H.; URE, A. M.; MUNTAU, H. Study of the Stability of extractable trace metal contents in a river sediment using sequential extract ion. **Analyst**. v. 119, p. 1109-1114, 1994.

FONTES, M.R.; RESENDE, M.; RIBEIRO, A.C. Concreções ferruginosas de alguns solos Brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 9, p. 113-117. 1985.

GERRINGA, L.J.A., de BAAR, H.J.W., NOLTING, R.F., PAUCOT, H. The influence of salinity on the solubility of sulphides of Zn and Cd in estuaries, with the Scheldt estuary as an example. **Journal of Sea Research**. v. 46, p. 201-211. 2001.

GEYER, W. R.; HILL, P. S.; KINEKE, G. C. The transport, transformation and dispersal of sediment by buoyant coastal flows. **Continental Shelf Research**. v. 24, p. 927-949. 2004.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 21, p. 451-467. 2002.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; Mendonça, E. S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **R. Bras. Ci. Solo**. v. 21, p. 543-551. 1997.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; da SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S.; NETTO, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soils, Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 65, p. 1115–1121. 2001.

GUERRA, M. D. F. **A problemática da Desertificação nos Sertões do Médio Jaguaribe, Ceará**. 2009. 170f. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2009.

HARTER, R. D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 47, p. 47-51. 1983.

HATJE, V.; PAYNEB, T.E.; HILLB, D. M.; MCORISTB, G.; BIRCHA, G.F.; SZYMCZAK, R. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. **Environment International**. v. 29, p. 619– 629. fev. 2003.

HATJE, V.; RAE, K.; BIRCH, G.F. Trace metal and total suspended solids concentrations in freshwater: importance of small-scale temporal variations. **J. Environ. Monit.** v. 3. p. 251– 262. 2001.

HONG, Y. S.; KINNEY, K. A.; REIBLE, D. D. Effects of cyclic changes in pH and salinity on metals release from sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 30, p. 1775–1784. abr. 2011.

HOGG, D. S.; MCLAREN, R. G.; SWIFT, R. S. Desorption of copper from some New-Zealand soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 57, p. 361-366, 1993.

HSEU, Z. Y. Extractability and bioavailability of zinc over time in three tropical soils incubated with biosolids. **Chemosphere**. v. 63, p. 762–771. 2006.

HUERTA-DIAZ, M. D.; MORSE, J. W. A quantitative method for determination of trace metal concentration in sedimentary pyrite. **Mar. Chem.** v. 29, p. 119-144. 1990.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Diagnóstico Ambiental da Bacia do Rio Jaguaribe; Diretrizes Gerais para a Ordenação Territorial. Ministério de planejamento e Orçamento. Salvador, 1999.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Manual Técnico de Pedologia. 2ª ed. Rio de Janeiro, 2007.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; Orientações Sobre Validação De Métodos De Ensaio Químicos, Dqo-Cgre-008, 2003.

IPECE – Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. Anuário Estatístico do Ceará. Disponível em: <<http://www.iplance.ce.gov.br>>. Acesso em: 08 dez. 2008.

INSTITUTO DE PLANEJAMENTO DO CEARÁ ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO CEARÁ. Fortaleza, 2001. 1 CD-ROM.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MEDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. **Quim. Nova**. v. 27, p. 378-386, dez. 2004.

KABATA-PENDIAS, A. e PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 2.ed., Boca Raton: CRC Press, 1992. 365p.

KELLER, C.; VEDY, J. C. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. **J. Environ. Qual.** v. 23, p. 987-999. 1994.

KIM, B.; MCBRIDE, M. B. A test of sequential extractions for determining metal speciation in sewage sludge-amended soils. **Environ. Pollution**. v. 144, p. 475-482. 2006.

KRAEPIEL, A. M. L.; KELLER, K., MOREL, F. M. M. A model for metal adsorption on montmorillonite. **J Colloid Interface Sci.** v. 210, p. 43– 54. 1999.

KORFALI, S. I.; DAVIES, B. E. Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: role of carbonate species for purification capacity of rivers. **Advances in Environmental Research**. v. 8, p. 599–612, abr. 2004.

LACERDA, L. D.; CARVALHO, C. E. V.; TANIZAKI, K. F.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E., **Biotrópica**. v. 25, p. 252, 1993.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. **Geochemica Brasiliensis**. v. 20, p123-135. dez. 2006.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V.; VAISMAN, A. G. ; MAIA, S. R. R. ; AGUIAR, J. E.; DIAS, F. J. S. Contaminação por Metais Pesados nas bacias Inferiores dos Rios Curimataú e Açu (RN) e Rio Jaguaribe (CE). Sociedade Internacional para Ecossistemas de Manguezal do Brasil (ISME/BR); Instituto de Ciências do Mar (Labomar-UFC); Associação Brasileira dos Criadores de Camarão (ABCC). Fortaleza, 2004, 63 p.

LACERDA, L. D. Projeto INCT-TMCOCEAN, 2009. Disponível em: <<http://www.inct-tmcocean.com.br/zonacosteira.html>>. Acesso em: 05 out. 2010.

LACERDA, D. L.; SOLOMONS, W., Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb, Springer-Verlag: Berlim, 1998.

LAFUENTE, A. L.; GONZALEZ, C.; QUINTANA, J. R.; VAZQUEZ, A.; ROMERO, A. Mobility of heavy metals in poorly developed carbonate soils in the Mediterranean region. **Geoderma**. v. 145, p. 238-244. mai. 2008.

LENORE, S. C.; GREENBERG, A. E.; TRUSSELL, R. R.; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association: Washington, DC, 2005.

LIMA, M. C; LESSA, G. C. The fresh-water discharge in todos os santos bay (Ba) and its significance to the general water circulation. **Revista Pesquisas em Geociências**. v. 28, p. 85-96. 2001.

LINDSAY, W. I., Chemical Equilibria in soils: John Wiley e Sons: New York, 1979. 449p.

LONG, Y. Y.; HU, L. F.; FANG, C. R.; WU, Y. Y.; SHEN, D. S. An evaluation of the modified BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility of copper and zinc in MSW. **Microchemical Journal**. v. 91, p. 1-5. 2009.

LOPES, D. V. **Acúmulo de Metais Traço (Cu) e (Zn) em Viveiros de Cultivo de Camarão Litopenaus vannamei**. 2006. 62f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

LÓPEZ-MOSQUERA, M. E; MOIRÓN, C.; CARRAL, E., **Resource, Conservation and recycling**. v.30, p.95. 2000.

MAIA, L. P. **Controle Tectônico e Evolução Geológica/Sedimentológica da Região da Desembocadura do Rio Jaguaribe**. 1993. 144f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1993.

MAIA, L. P.; LACERDA, L. D.; MONTEIRO, L. H. U. SOUZA, G. M. Atlas dos Manguezais do Nordeste do Brasil: Avaliação das Áreas de Manguezais dos Estados do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco. Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar e outros. Fortaleza: Semace. 125p, 2006.

MCKENZIE, R.M. Manganese oxides and hydroxides. In: Minerals in soil environment; Dixon, J.B.; Weed, S.B., eds.;. Madison: SSSA, 1989. 465p

MARIN, B.; VALLADON, M.; POLVE, M.; MONACO, A. **Analytica Chim. Acta.** v. 91, p. 342. 1997.

MARINS, R. V.; de PAULA FILHO, F. J.; MAIA, S. R. R. LACERDA, L. D.; MARQUES, W. S. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na Costa brasileira. **Quim. Nova.** v. 27, p. 763-770. jun. 2004.

MARINS, R. V.; LACERDA, L. D.; DIAS, F. J. S. **Ciência Hoje.** v. 33, p. 66, 2003.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of brazilian soils. **Environ. Pollution.** v. 111, p. 429-435. fev. 2001.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P.; COSTA, L. M. R. **Bras. Ci. Solo.** v.20, p. 379. 1996.

MATOS, A. T. **Fatores de Retardamento e Coeficientes de Dispersão-Difusão de Zinco, Cádmio, Cobre e Chumbo em Solos do Município de Viçosa – MG.** 1995. 183f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.

MCKAY, J. L.; PEDERSEN, T. F.; MUCCI, A. Sedimentary redox conditions in continental margin sediments (N.E. Pacific) — Influence on the accumulation of redox-sensitive trace metals. **Chemical Geology.** v. 238, p. 180–196. Nov. 2007.

MCKENZIE, R. M., **J. Soil Res.** v. 18, p. 61. 1980.

MENEZES, R. S. C.; GARRIDO, M. S.; MARIN, A. M. P., Fertilidade dos solos no semi-árido. In: XXX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 30, Recife, 2005. Anais.. Recife, 1, 1-30, 2005.

MICÓ, C.; Peris, M.; Recatalá, L.; Sánchez, J. Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. **Science of the Total Environment,** v. 378, p. 13-17, fev. 2007.

MILANEZ, B.; IX Encontro Nacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente, Curitiba, Brasil, 2007. Disponível em: <<http://pgamb.up.edu.br>>. Acesso em: 22 out. 2010.

MILLER, W. P.; MARTENS, D. C.; ZELAZNY, L. W. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 50, p. 598, 1986.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B.; Princípios de Oceanografia Física de Estuários. Editora da Universidade de São Paulo: Brasil, 2002. 414p. Mitsius, I. K.; Golia, E. E.; Floras, A.; International Symposium, Volos, Greece, 2003.

MOLISANI, M. M.; KJERFVE, B.; BARRETO, R.; LACERDA, L. D. Land-sea mercury transport through a modified watershed, SE Brazil. **Water Research**. v. 41, p. 1929-1938. mar. 2007.

MORELLI, M. Departamento de solos da Universidade Federal de Santa Maria (RS), 1986. Disponível em: <http://ufsm.br>. Acessada: em 9 de Novembro 2010

MOZETO, A. A.; Manejo da qualidade da água e da dinâmica do sedimento e do particulado da represa do Guarapiranga e do rio Grande, RMSP, UFSCAR: São Carlos, 1996. (Projeto RHAE).

MUKHERJEE, D.; MUKHERJEE, A.; KUMAR, B. Chemical fractionation of metals in freshly deposited marine estuarine sediments of sundarban ecosystem, India. **Environ. Geol.** v. 58, p. 1757-1767, jan. 2009.

MULLER-KARGER, F. E.; RICHARDSON, P. L.; MCGILLICUDY, D. **Deep Sea Research**. v. 42, p. 2127-2137. 1995.

NASCENTES, R. **Estudo da Mobilidade de Metais Pesados em um Solo Residual Compacto**. 2006. 153f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

NICHOLSON, F. A.; CHAMBERS, B. J.; WILLIAMS, J. R.; UNWIN, R. J. **Bioresource Technology**. v. 70, p. 23-31. 1999.

NYAMANGARA, J. **Agriculture, Ecosystems and Environment**. v. 69, p. 135-141. 1998.

OLIVEIRA, R. C. **Avaliação do Movimento de Cádmiu, Chumbo e Zinco em Solo Tratado com Resíduo-Calcário**. 2002. 112f. Dissertação (Mestrado Agronomia)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2002.

PARAQUETTI, H. H. M.; AYRES, G. A.; ALMEIDA, A. D.; MOLISANI, M. M.; Lacerda, L. D. Mercury distribution, speciation and flux in the Sepetiba Bay tributaries, SE Brazil. **Water Research**. v. 38, p. 1439-1448, nov. 2004.

PAULA FILHO, F. J. **Distribuição e Partição Geoquímica de Fósforo em Sedimentos Estuarinos do Rio Jaguaribe /CE**. 2004. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.

PAYÁN, M. C.; VERBINNEN, B.; GALAN, B.; COZ, A.; VANDECASTEELE, C.; VIGURI, J. R. Potential influence of CO<sub>2</sub> release from a carbon capture storage site on release of trace metals from marine sediment. **Environ. Pollution**. v. 162, p. 29-39, out. 2012.

PEREIRA, M. E.; DUARTE, A. C.; MILLWARD, G. E.; ABREU, S. N.; VALE, C. **Water. Sci. Technol.** v. 37, p. 125. 1998.

PÉREZ, D. V.; ALCANTARA, S.; RIBEIRO, C. C.; PEREIRA, R. E.; FONTES, G.C.; WASSERMAN, M. A.; VENEZUELA, T. C.; MENEGUELLI, N. A.; de MACEDO, J.R.; BARRADAS, C. A. A. Composted municipal waste effects on chemical properties of a Brazilian soil. **Bioresource Technology**. v. 98, p. 525–533, mar. 2007.

PERIN, G.; FABRIS, R.; MANENTE, S.; WAGENER, A. R.; HAMACHER, C.; SCOTTO, S. **Water Res.** v. 31, p. 3017. 1997.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. R. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Bras. Ci. Solo**, v. 25, p. 279-288. 2001.

POULTON, S. W.; Canfield, D. E. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. **Chemical Geology**. v. 214, p. 209-221, set. 2005.

PLASSARD, F.; WINIARSKI, T.; PETIT-RAMEL, M. J. **Contaminant Hydrology**. v. 42, p. 99-111. 2000.

PNRH – Plano Nacional de Recursos Hídricos. Caderno da Região Hidrográfica Atlântico Leste. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Recursos Hídricos. Brasília, 2006.

PRASAD, M. B. K.; RAMANATHAN, A. L. Organic matter characterization in a tropical estuarine-mangrove ecosystem of India: Preliminary assessment by using stable isotopes and lignin phenols. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. v. 84, p. 617–624. ago. 2009.

RADAM-BRASIL, Ministério das Minas e Energia, Secretaria Geral. Projeto RADAMBRASIL: Programa de Integração Nacional – Levantamento de Recursos Naturais. Folhas SB 24/25 Jaguaribe/Natal, 1981, 23, p.744.

RAIJ, B.V. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. **Bragantia**. v. 28, p. 85-112, mar. 1969.

RAMALHO, J. F. G. P.; SOBRINHO, N. M. B. A.; VELLOSO, A. C. X.; da SILVA, F. C. Acumulação de metais pesados pelo uso de insumos agrícolas na micro bacia de Caetés, Paty do Alferes, RJ. EMBRAPA-CNPQ. Boletim de Pesquisa; 5, Rio de Janeiro, 1998.

RESENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; OVALLE, A. R. C.; SILVA, L. F. F. Dial organic carbon fluctuations in a mangrove tidal creek in Sepetiba bay, Southeast Brazil. **Braz. J. Biol.** v. 67, p. 673-680. nov. 2007.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B.; CORRÊA, G. F.; Pedologia: Base para distinção de ambientes. 5ª. ed., UFLA, Lavras, 2007.

RICE, K. Trace-Element Concentrations in Streambed Sediment Across the Conterminous United States. **Environ. Sci. Technol.** v. 33, p. 2499-2504, 1999.

RODRÍGUEZ, L.; RUIZ E.; ALONSO-AZCÁRATE, J.; RINCÓN, J. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. **Journal of Environmental Management.** v. 90, p. 1106-1116, jun. 2009.

ROSSI, S. M. Toxic metals in soil-plant systems. John Willey Sons: Chichester, 1994. 469p.

ROYCHOUDHURY, A. N. Time dependent calibration of a sediment extraction scheme. **Marine Pollution Bulletin.** v. 52, p. 397-403, 2006.

SALOMÃO, M. S. M. B; MOLISANI, M. M.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; CARVALHO, C. E. V., **Hydrologycal Processes.** v.15, p. 587-593. 2001.

SANTI, A. M. M.; SEVÁ-FILHO, A. O., II Encontro Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade, Campinas, Brasil, 2004.

SCHEFFER, E. W.; SODRÉ F. F.; GRASSI, M. T. Fatores que governam a especiação do cobre em ambientes aquáticos urbanos: evidências da contribuição de sulfetos solúveis. **Quim Nova.** v. 30, p. 332-338, jan. 2007.

SHANON, R. D.; White, J. R. **Biogeochemisry.** v. 14, p.193. 1991.

SHEPPARD, M. I.; THIBAUT, D. H. **Soil Science Society of America Journal.** v. 56, p. 415-423, 1992.

SHUMAN, L. M., **Soil Science.** v. 140, p. 11-22, 1985.

SILVA, F. B. R.; RICHE, G. R.; TONNEAU, J. P.; SOUZA NETO, N. C.; BITO, L. T. L.; CORREIA, R. C.; CAVALCANTI, A. C.; SILVA, A. B.; ARAÚJO, F. J. C.; LEITE, A. P. Zoneamento Agroecológico do Nordeste: Diagnóstico do Quadro Natural e Agrossocioeconômico. Petrolina: EMBRAPA-CPTSA, 1993. 2 v.

SILVA, F. C.; Manual de análises química de solos, plantas e fertilizantes, Embrapa, Brasília, 1999.

SILVA, M. J.; Bezerra, P. G.; Garcia, K. G. **Cadernos de Geociências.** v. 8, p. 107-112. 2011.

SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. **Quim. Nova.** v. 31, p. 1385-1391, jul. 2008.

SILVA, P.; SANKAR, T. V.; VISWANATHAN, P. G. N. **Food Chemistry**. v. 102, p. 612. 2007.

SILVEIRA, M. L.; ALLEONI, L. R. F.; O'CONNOR, G. A.; CHANG, A. C. Heavy metal sequential extraction methods—A modification for tropical soils **Chemosphere**. v. 64, p. 1929-1938, 2006.

SILVEIRA, M. L. Z. **Extração Sequencial e Especificação iônica de Zinco, Cobre e Cádmio em Latossolos Tratados com Biossólido**. 2002. 166f. Tese (Doutorado, em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

SOARES, A. F.; da Silva, J. S. V., Uniformização da Legenda de Solos do Brasil ao Milionésimo, Documentos 49, Embrapa, Campinas, 2005.

SOARES, T. C. M. **Variação Sazonal, Transporte e Partição de Mercúrio no Gradiente Fluviomarinho do Rio Jaguaribe – CE**. 2011. 102f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Universidade Federal de Ceará, Fortaleza, 2001.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; Costa, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Quim. Nova**. v. 24, p. 324-330. dez. 2001.

SOLOMONS, W.; FÖRSTNER, U., Metals in The Hydrocycle. Springer Verlag: Berlin, 1984, 349p.

SÖRME, L.; LAGERKVIST, R. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. **The Sci. of the Total Environ**. v. 298, p. 131-145. abr. 2002.

SOTO-JIMENEZ, M.; PAEZ-OSUNA, F.; RUIZ-FERNANDEZ, A. C. Geochemical evidences of the antropogenic alteration of trace metal composition of the sediments of Chiricahueto marsh (SE Gulf of California). **Environ. Pollut**. v. 125, p. 423-432. fev. 2003.

SULKOWSKI, M.; HIRNER, A. Element fractionation by sequential extraction in a soil with high carbonate content. **Applied Geochemistry**. v. 21, p. 16-28. nov. 2006.

TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G., Intern. J. Environ. Anal Chem., 59, 225, 1995.

TEIXEIRA, R. S. **Caracterização e Avaliação da Contaminação do Solo Laterítica da Área do Depósito de Resíduos Sólidos Urbanos de Londrina por Metais Pesados**. 2008. 253. Tese (Doutorado em Engenharia Sivil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of particulate trace metals. **Analytical Chem**. v. 51, p. 844-851, jun. 1979.

THOMAS, R. P.; URE, A. M.; DAVIDSON, C. M.; LITTLEJOHN, D., *Analytica Chim. Acta*, 286, 423, 1994.

THORNTON, I.; *Applied Sci Publ*, 2, 1, 1981.

TURNER, A.; MILLWARD, G. E.; LE ROUX, S. M. Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. **Marine Chemistry**. v. 88, p. 179– 192. mai. 2004.

URE, A. M.; QUEVAUVILLER, P.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Extractable trace elements in organic-rich soil following harmonised edta and acetic acid extraction procedures. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* v. 51, p. 135-151. 1993.

USEPA -United States Environmental Protection Agency. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998. Revision 1 Fev 2007. 30p. Disponível em: <http://www.epa.gov>, acessada em Fevereiro de 2010.

VALADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; DOS ANJOS, L. H. C.; EBELING, A. G. Caracterização de solos brasileiros com elevados teores de material orgânico. **Magistra**. v. 20, p. 95-104, 2008.

WARENN, L. A. ZIMMERMAM, A. P., Trace metal/SPM Associations in a Fluvial System: physical and chemical influences. In: particulate matter and aquatic contaminants. Ed. Rao SS. Lewis Publisher, 1993. 425p.

WASSERMAN, J.C. O impacto da Mobilização Química de Metais Durante um Serviço de Dragagem na Baía de Sepetiba para o Terminal Marítimo da CSA. In: COLOGUS ENG. CONSULTIVA LTDA. Estudo de Impacto Ambiental do Terminal Marítimo da Companhia Siderúrgica Atlântica. TyssenKrupp. Rio de Janeiro, 2005

WEBBER, J. Trace metals in agriculture. In: Lepp NW (editor) Effect of heavy metal pollution on plants: Metals in the environment, vol. II. London and New Jersey: **Applied Sci. Publ.** 1981; 159-184.

WINDOM, H. L.; SCHOPP, S. J.; CALDER, F. D.; RYAN, J. D.; SMITH JR., R. G.; BURNEY, L. C; LEWIS, F. G.; RAWLINSON, C. H. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos - São Vicente. **Environ. Sci. Technol.** v. 23, p 314-322. 1989.

WU, Z.; HE, M.; LIN, C.; FAN, Y. Distribution and speciation of four heavy metals (Cd, Cr, Mn and Ni) in the surficial sediments from estuary in Daliao river and yingkou bay. **Environ. Earth Sci.** v. 63, p. 163–175. jul. 2011.

YAY, O. D.; ALAGHA, O.; TUNCEL, G. Multivariate statistics to investigate metal contamination in surface soil. **Journal of Environmental Management**. v. 86, p. 581-594, 2008.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P., Principles of Contaminant Transport in Soils. 2<sup>ed.</sup>, Elsevier: Amsterdam, 1996.

YUAN, C.; SHI, J.; HE, B.; LIU, J.; LIANG, L.; JIANG, G. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. **Environment International**. v. 30, p. 769– 783. jan. 2004.

ZHANG, J.; LIU, C. L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes Estuarine. **Coastal Shelf Sci**. v. 54, p. 1051-1070. 2002.

ZHENG, N.; WANG, Q.; LIANG, Z.; ZHENG, D. **Environmental Pollution**. 154, p. 135-142. jan. 2008.

ZHENLI, L. H.; XIAO, E.; YANG, P. J.S. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in medicine and Biology**. v. 19, p. 125-140. fev. 2005.