



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

**VARIAÇÃO SAZONAL, TRANSPORTE E PARTIÇÃO
DE Hg NO GRADIENTE FLUVIOMARINHO DO RIO
JAGUARIBE - CE**

TALITA CRISTIANE MAIA SOARES

FORTALEZA – CE

2011

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

**VARIAÇÃO SAZONAL, TRANSPORTE E PARTIÇÃO
DE Hg NO GRADIENTE FLUVIOMARINHO DO RIO
JAGUARIBE - CE**

TALITA CRISTIANE MAIA SOARES

ORIENTADOR: Prof. DR. LUIZ DRUDE DE LACERDA

FORTALEZA-CE

2011

**VARIAÇÃO SAZONAL, TRANSPORTE E PARTIÇÃO
DE Hg NO GRADIENTE FLUVIOMARINHO DO RIO
JAGUARIBE - CE**

TALITA CRISTIANE MAIA SOARES

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, outorgado pela Universidade Federal do Ceará

ORIENTADOR: Prof. DR. LUIZ DRUDE DE LACERDA

FORTALEZA-CE

2011

FOLHA DE APROVAÇÃO

Após a finalização dos trabalhos da defesa de Dissertação de Mestrado da aluna TALITA CRISTIANE MAIA SOARES intitulada “Variação sazonal, transporte e partição de Hg no gradiente fluviomarinho do rio Jaguaribe - CE .” a banca examinadora avaliou o conteúdo do trabalho e a apresentação realizada, considerando a **DISSERTAÇÃO APROVADA.**

Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda.
(Universidade Federal do Ceará - Orientador)

Prof. Dr. Maurício Mussi Molisani
(Universidade Federal do Rio de Janeiro – membro externo)

Prof^a. Dr^a. Rozane Valente Marins.
(Universidade Federal do Ceará – membro interno)

Fortaleza, 30 de Junho de 2011.

*Aos meus pais, Honório Soares e Rita Zilda pelo amor e apoio incondicionais e
aos meus irmãos e sobrinho pela companhia e estímulo indispensáveis.*

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Muitos foram aqueles que contribuíram de algum modo para a conclusão deste trabalho. Sendo este o momento oportuno de registrar a minha enorme gratidão.

*Ao Professor **Luiz Drude de Lacerda**, pela orientação, paciência e apoio intelectual, de fundamental importância, no desenvolvimento deste trabalho.*

*À minha família: Minha mãe **Rita Zilda Maia Soares**, por seu amor incondicional, sua força eterna para sempre realizar as coisas, sua luta diária para nos dar sempre o melhor; ao meu pai **Honório de Sousa Soares**, em quem me espelho muito, por suas infinitas qualidades; aos meus irmãos **Tatiana Cristina e Thales Nardel**, pela nossa união, por todo apoio e incentivo; ao meu sobrinho, quase filho, **Salomão Maia** por toda alegria proporcionada e aos meus quase irmãos (Cunhados) **Salomão Conrado e Cássia Torres** por todo incentivo. A essa família que me estimula sempre a continuar, quando os momentos difíceis aparecem, Muito obrigada!*

*Aos grandes amigos: “**Isabelle Caracas, Breno Gustavo, José Edvar, Louize Fonseca, Danielle Monteiro, Tiago Farias, Márcia Vanessa, Moisés Bezerra, Regina Célia, Roseline Torres, Diliane Naiane, Cecília Perdigão, Diógenes Fontenele, Luiz Bezerra (Buda), Andréa da Consolação, Rafaela Carneiro** pelos momentos de descontração, amizade e contribuição intelectual.*

*Ao **Franzé Dias** por compartilhar as medidas de vazão e pelo auxílio científico.*

*Ao **Mário Godoy**, pelo incentivo, carinho e compreensão demonstrados desde que o conheci.*

*Aos membros da banca examinadora, Prof^a. Dra **Rozane Valente Marins** e Prof. Dr. **Maurício Mussi Molisani** pelas críticas e colaboração.*

*Ao Projeto **INCT-TMCOcean**, na pessoa dos Professores **Luiz Drude de Lacerda** e **Rozane Valente Marins**, pela infra-estrutura e apoio logístico.*

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado a Talita Cristiane Maia Soares e de produtividade em pesquisa ao Dr. Luiz Drude de Lacerda.

À Universidade Federal do Ceará (UFC), ao Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) e ao Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBC) pela concessão do espaço físico e estrutura.

*A quem mais não me recorde agora, mas que me tenha ajudado de alguma forma a manter sempre a cabeça erguida e seguir em frente! **MEU SINCERO OBRIGADA!!***

E finalmente, agradeço à Deus por me proporcionar saúde e colocar pessoas tão maravilhosas em meu caminho.

RESUMO

Os ambientes costeiros atuam na ligação entre o ambiente terrestre e oceânico e no controle da transferência de metais pesados presentes nas águas fluviais para as águas oceânicas podendo causar a deposição do metal associado ao material em suspensão ou liberação desse metal, o que modifica a sua disponibilidade para o meio. O Hg é um elemento presente naturalmente, mas também pode entrar na região costeira via contaminação da água, da biota, da crosta terrestre e da atmosfera estando associado a diferentes compostos dissolvidos e em suspensão no ambiente aquático, apresentando risco potencial aos seres vivos. A partição do Hg, portanto, entre as fases dissolvida (Hg-D) e particulada (Hg-P) é um dos mais importantes fatores a serem considerados na mobilização e transporte de Hg em sistemas aquáticos. Nesse contexto, o objetivo do trabalho foi analisar a partição química do Hg ao longo do gradiente fluviomarinho do estuário do rio Jaguaribe e estimar o fluxo continental de Hg para a plataforma continental adjacente através de diferentes ciclos de maré e estações do ano observando identificar seus fatores controladores. A amostragem foi realizada em dois pontos do estuário do rio Jaguaribe (Aracati-CE região com maior influência fluvial e em Fortim-CE região com maior influência marinha), na pluma estuarina (PE) e na plataforma continental (PC) e em dois períodos distintos, período chuvoso e período seco. Para o período chuvoso o Hg-D foi detectável apenas para Aracati e para a PE com média de $10,1 \text{ ng.L}^{-1}$ e $5,6 \text{ ng.L}^{-1}$ respectivamente. Para Fortim e a PC os valores foram menores que o limite de detecção do método ($L.D = 0,1 \text{ ng.L}^{-1}$). A concentração média de Hg-P, para o mesmo período foi de $0,5 \text{ ng.L}^{-1}$ em Aracati; $1,5 \text{ ng.L}^{-1}$ em Fortim, $3,0 \text{ ng.L}^{-1}$ para a PE e $0,12 \text{ ng.L}^{-1}$ para a PC. Para o período seco a média da concentração de Hg-D em Aracati foi de $3,4 \text{ ng.L}^{-1}$; em Fortim foi de $2,6 \text{ ng.L}^{-1}$; na PE foi de $0,7 \text{ ng.L}^{-1}$ e na PC foi de $2,9 \text{ ng.L}^{-1}$. A concentração média de Hg-P para o mesmo período foi de $0,25 \text{ ng.L}^{-1}$ em Aracati; de $0,38 \text{ ng.L}^{-1}$ em Fortim; de $0,18 \text{ ng.L}^{-1}$ na PE e de $0,16 \text{ ng.L}^{-1}$ na PC. O fluxo anual médio estimado de Hg-T do rio Jaguaribe para a plataforma continental foi de $\sim 126,0 \text{ kg}$. O balanço entre os fluxos de entrada e saída de Hg-T no estuário indica que está ocorrendo uma retenção desse material para os dois períodos estudados. Porém para o período de menor vazão a situação é considerada mais crítica, pois a retenção de Hg é maior quantitativamente assim como também seu tempo de residência no estuário, aumentando a reatividade do Hg produzindo Hg-D, que inclui a forma de Hg mais biodisponível, aumentando a possibilidade de incorporação pela biota e biomagnificação na cadeia alimentar.

Palavras chave: Mercúrio; partição; fluxo; estuário do rio Jaguaribe

ABSTRACT

Coastal environments operate as connections between terrestrial and oceanic environments and in the control of transfers of heavy metals from fluvial waters to the ocean and may cause the deposition of metals associated with suspended material or the release of dissolved form, which completely changes metal availability to the environment. Hg is an element naturally present in the biosphere, but can also occur via the contamination of the water, biota, soils and atmosphere and is associated with various dissolved or suspended compounds in the aquatic environment, presenting a potential risk to living beings. The partitioning of Hg between the dissolved (Hg-D) and particulate (Hg-P) phases is one of the most important factors to consider in the mobilization and transport of Hg in aquatic systems. In this context, the aim of this work was to analyze the chemistry of Hg partitioning along the estuary of the Jaguaribe river and the adjacent coastal region and estimate the flux of Hg to the adjacent continental shelf through different tidal cycles and seasons and try to identify their controlling factors. Sampling was conducted at two points in the Jaguaribe estuary (Aracati-CE, region with the greatest influence of fresh water, and Fortim-CE, region with the highest marine influence) in the estuarine plume (PE) and the continental platform (PC) and two distinct periods, the rainy season and dry season. For the rainy season, the Hg-D was detectable only in Aracati and in the PE with an average of 10.1 ng.L⁻¹ and 5.6 ng.L⁻¹ respectively. For PC and Fortim the values were lower than the limit of detection (L.D = 0.1 ng.L⁻¹). The average concentration of Hg-P, for the same period was 0.5 ng.L⁻¹ in Aracati, 1.5 ng.L⁻¹ in Fortim, 3.0 ng.L⁻¹ in PE and, 0.12 ng.L⁻¹ in the PC. For the dry season the average concentration of Hg in Aracati was 3.4 ng.L⁻¹; in Fortim was 2.6 ng.L⁻¹, in PE was 0.7 ng.L⁻¹ and in the CP was 2.9 ng.L⁻¹. The average concentration of Hg-P for the same period was 0.25 ng.L⁻¹ in Aracati, 0.38 ng.L⁻¹ in Fortim; 0.18 ng.L⁻¹ in PE and 0.16 ng.L⁻¹ in the PC. The estimated average annual flow of Hg-T from the Jaguaribe river to the continental shelf was ~ 126 kg. The balance between the inflow and output of Hg-T in the estuary indicates that is occurring the retention of this material for the two studied periods. But for the period of lowest discharge the situation is considered more critical, because the retention of Hg is quantitatively larger as well as its residence time in the estuary, increasing the reactivity of the Hg and producing Hg-D, which includes the most bioavailable form of Hg, increasing the possibility of incorporation by the biota and biomagnification in the food chain.

Key Words: Mercury; partitioning; flux; estuary of the Jaguaribe river

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Ciclo biogeoquímico do mercúrio. Fonte: Adaptado de LEOPOLD, 2009.....	16
Figura 2- Localização da área em estudo: Interface continente-oceano na região do rio Jaguaribe, litoral do Ceará, nordeste brasileiro.....	25
Figura 3- Distribuição dos pontos amostrados no gradiente fluvio-marinho do Rio Jaguaribe.....	26
Figura 4- Floresta perenifólia paludosa marítima - <i>mangue</i> no rio Jaguaribe, CE.....	28
Figura 5- Volume anual de chuvas, de duas estações de monitoramento da Fundação Cearense de Meteorologia em Aracati e Limoeiro do Norte, municípios situados na bacia do baixo rio Jaguaribe (a linha azul inclinada indica a redução média das chuvas) Fonte: LACERDA <i>et al</i> , 2010.....	29
Figura 6- Pluma estuarina do rio Jaguaribe em período chuvoso, (Maio 2009).....	33
Figura 7- a) Garrafa de <i>Van Dorn</i> para amostragem de água; b) Garrafas de água mineral PET para armazenamento da amostra.....	36
Figura 8- a) Sonda multiparamétrica portátil YSI modelo 85 para medidas dos parâmetros físico-químicos; b) pHmetro Metrohm modelo 826 para medida de pH.....	36
Figura 9- (a) Frascos de vidro Boeco para digestão de Hg-D; (b) Filtros GF/F após a filtração; (c) filtros colocados em Erlenmeyers de 125 ml e fechados com dedos frios, aquecidos em Banho-Maria para digestão do Hg-P.....	38
Figura 10- Esquema do processo de digestão e análise de Hg-D, Hg-P, carbono dissolvido e obtenção do TSS.....	40
Figura 11- Esquema de análise do Carbono Total (CT) no HiperTOC (Fonte: User's guide HiperTOC version: 2.0.3).....	41
Figura 12- Esquema de análise do Carbono Inorgânico Total (CIT) no HiperTOC (Fonte: User's guide HiperTOC version: 2.0.3).....	42
Figura 13- Sinal gráfico do HCl (a) comercial, (b) suprapur e (c) destilado.....	44
Figura 14- Curvas de calibração nas faixas de 0 – 20 ppt (a) e de 0 – 200 ppt (b).....	45
Figura 15- Pluviosidade mensal segundo a Agência Nacional de Águas ANA (2010) na estação de Fortim, no estuário do rio Jaguaribe - CE para o ano de 2009.....	47
Figura 16- Vazão do rio Jaguaribe em Aracati e Fortim, para o período chuvoso ao longo de um dia de amostragem (Este estudo).....	48
Figura 17- Vazão do rio Jaguaribe em Aracati e Fortim, para o período seco ao longo de um dia de amostragem (Este estudo).....	48

Figura 18- Variação da concentração de Si, U e salinidade ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	49
Figura 19- Variação da concentração de Si, U e salinidade ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	50
Figura 20- Variação da temperatura ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	51
Figura 21- Variação da temperatura ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	51
Figura 22- Variação do pH ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	52
Figura 23- Variação do pH ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	53
Figura 24- Variação da concentração do OD ao longo do gradiente Fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	53
Figura 25- Variação da concentração do OD ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	54
Figura 26- Variação da concentração de TSS ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	55
Figura 27- Variação da concentração de TSS ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	55
Figura 28- Correlação entre a concentração de TSS e concentração de Si ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	56
Figura 29- Correlação entre a concentração de TSS e concentração de Ba ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	57
Figura 30- Correlação entre a concentração de Si e a Salinidade ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	58
Figura 31- Correlação entre a concentração de Ba e a Salinidade ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	58
Figura 32- Correlação entre a concentração de Si e a Salinidade ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	59
Figura 33- Correlação entre a concentração de Ba e a Salinidade ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	55
Figura 34- Variação da concentração de Si ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	60

Figura 35- Variação da concentração de Si ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	60
Figura 36- Variação da concentração de Ba ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	61
Figura 37- Variação da concentração de Ba ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	61
Figura 38- Variação da concentração de U ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	62
Figura 39- Variação da concentração de U ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	63
Figura 40- Correlação entre a concentração de U e a Salinidade ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	63
Figura 41- Correlação entre a concentração de U e a Salinidade ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	64
Figura 42- Variação da concentração de COD ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	65
Figura 43- Variação da concentração de COD ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	65
Figura 44- Correlação entre a concentração de Si e COD ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	66
Figura 45- Correlação entre a concentração de Ba e COD ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	67
Figura 46- Correlação entre a concentração de Si e COD ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	67
Figura 47- Correlação entre a concentração de Ba e COD ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	68
Figura 48- Variação da concentração de CID ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	69
Figura 49- Variação da concentração de CID ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	69
Figura 50- Correlação entre a concentração de U e CID ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	70
Figura 51- Variação da concentração de CDT ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	71

Figura 52- Variação da concentração de CDT ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	71
Figura 53- Variação da concentração de Hg-D ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE. (concentração de Hg-D em Fortim e na Plataforma foi <L.D).....	72
Figura 54- Variação da concentração de Hg-D ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	73
Figura 55- Correlação entre a concentração de Si e Hg-D ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	74
Figura 56- Correlação entre a concentração de Ba e Hg-D ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	74
Figura 57- Correlação entre a concentração de Hg-D e COD ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	75
Figura 58- Variação da concentração de Hg-P ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	77
Figura 59- Variação da concentração de Hg-P ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	77
Figura 60- Correlação entre a concentração de Hg-P e TSS ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.....	78
Figura 61- Variação da concentração de Hg-TSS ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	80
Figura 62- Variação da concentração de Hg-TSS ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	80
Figura 63- Variação da concentração de Hg-T ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	81
Figura 64- Variação da concentração de Hg-T ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	82
Figura 65- Fluxo de Hg-D e Hg-P (kg) para o período chuvoso (considerando 4 meses, de fevereiro a maio) no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	84
Figura 66- Fluxo de Hg-D e Hg-P (kg) para o período seco (considerando 8 meses, de junho a janeiro) no estuário do rio Jaguaribe - CE.....	85

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Características químicas do mercúrio e suas transformações.....	16
1.2 O Ciclo biogeoquímico do mercúrio e suas fontes.....	18
1.3 O mercúrio em ambientes costeiros.....	21
2. OBJETIVOS	23
2.1 Objetivo geral.....	23
2.2 Objetivos específicos.....	23
3. ÁREA DE ESTUDO	24
3.1 Localização e acesso da área estuarina.....	27
3.2 Caracterização Geral da Região do Jaguaribe.....	27
3.3 Aspectos de uso e ocupação da bacia do rio Jaguaribe.....	29
3.4 Caracterização geral da pluma estuarina e plataforma continental.....	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 Amostragem no Estuário.....	35
4.2 Amostragem na Pluma estuarina.....	37
4.3 Amostragem na Plataforma continental.....	37
4.4 Pré-tratamento das amostras.....	37
4.5 Determinação do total de sólidos em suspensão (TSS).....	37
4.6 Determinação das vazões no estuário do rio Jaguaribe.....	38
4.7 Análises químicas.....	38
4.7.1 Determinação do mercúrio dissolvido (Hg-D) e mercúrio particulado (Hg-P).....	38
4.7.2 Determinação do carbono dissolvido (Carbono orgânico dissolvido - COD, Carbono inorgânico dissolvido – CID e Carbono total dissolvido CTD).....	41
4.7.3 Determinação dos traçadores naturais (Si, Ba e U).....	42
4.8 Avaliação e otimização de reagentes, método de quantificação e limite de detecção.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 Pluviosidade e vazão do rio Jaguaribe.....	46
5.2 Deslocamento sazonal das massas d'água e tempo de residência.....	49
5.3 Química da água.....	50
5.3.1 Salinidade.....	50

5.3.2	<i>Temperatura</i>	50
5.3.3	<i>Potencial Hidrogeniônico (pH)</i>	52
5.3.4	<i>Oxigênio dissolvido (OD)</i>	53
5.3.5	<i>Total de Sólidos em Suspensão (TSS)</i>	54
5.4	Traçadores geoquímicos	57
5.4.1	<i>Traçadores continentais: Silício (Si) e Bário (Ba)</i>	57
5.4.2	<i>Traçador marinho: Urânio (U)</i>	62
5.5	Carbono dissolvido	64
5.5.1	<i>Carbono orgânico dissolvido (COD)</i>	64
5.5.2	<i>Carbono inorgânico dissolvido (CID)</i>	68
5.5.3	<i>Carbono total dissolvido (CDT)</i>	70
5.6	Mercúrio	72
5.6.1	<i>Mercúrio dissolvido (Hg-D)</i>	72
5.6.2	<i>Mercúrio particulado (Hg-P)</i>	76
5.6.3	<i>Mercúrio no TSS (Hg-TSS)</i>	79
5.6.4	<i>Mercúrio total (Hg-T)</i>	81
5.7	Fluxo de Hg-D e Hg-P no rio e estuário do rio Jaguaribe – CE	83
6.	CONCLUSÕES	87
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

INTRODUÇÃO

1.1 Características químicas do mercúrio e suas transformações

O mercúrio é o único metal encontrado na forma líquida em condições de temperatura e pressão ambiente. É também o único elemento, além dos gases nobres, cujo vapor é monoatômico à temperatura ambiente e no estado sólido apresenta características de ser mole e dúctil. Em adição, apresenta a capacidade de ciclar na forma gasosa, sendo já conhecido e usado pela humanidade há pelo menos 3500 anos (UNEP, 2002). Este elemento na sua forma metálica possui solubilidade em água de $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 25°C (AZEVEDO, 2003), pode ser estabilizado como precipitado na forma de HgS ($K_{\text{ps HgS}}$ de 10^{-52}) ou tende a se ligar à matéria orgânica através de grupos funcionais contendo enxofre como sulfidrilas (KERSTEN, 1988). É encontrado em vários estados de oxidação com números de valência, 0, 1+ e 2+, sendo que no meio ambiente podemos destacar as três formas químicas mais importantes que são:

a) A forma metálica sem carga (Hg^0) é a dominante na atmosfera (>80%), onde pode ter um tempo de residência de pelo menos alguns meses ou até de um ou dois anos, tendendo a estar uniformemente distribuída na troposfera. O Hg^0 é oxidado na atmosfera a formas solúveis que tendem a se depositar. Estes processos parecem ser substancialmente aumentados em situações de elevada umidade (LINDQVIST *et al*, 1984). Devido a sua lipossolubilidade e ausência de carga elétrica atravessa membranas biológicas muito mais facilmente do que a forma divalente (Hg^{2+}). Em sistemas aquáticos, assume-se que fenômenos

relacionados não com a cinética de processos químicos, mas os biológicos, sejam os mais importantes no controle da concentração de Hg^0 (HARRIS, 1989);

b) A forma divalente (Hg^{2+}) possui extrema afinidade por ligantes inorgânicos e orgânicos em organismos, especialmente os radicais sulfidríla de enzimas, inativando-as. Quando dissolvido, apresenta-se em ambientes aquáticos mais frequentemente nas formas de cloreto, hidróxido ou preferencialmente complexado a ácidos húmicos e fúlvicos. Sua mobilidade no ambiente está, como muitos outros metais, inversamente relacionada ao pH do sistema, devido à fenômenos de adsorção a partículas minerais. Entretanto, em ambientes temperados, no que se refere à associação com matéria orgânica sua afinidade e associações ainda permanecem elevadas mesmo em pH's ácidos, apresentando-se móvel quando associado a ácidos fúlvicos ou húmicos, porém pouco disponíveis para transformações biológicas (LODENIUS, 1990);

c) O metil-mercúrio (CH_3Hg^+) é solúvel em água onde pode se apresentar na forma de um complexo aquoso $CH_3-Hg-OH_2^+$, sendo a formação de complexos com Cl^- , Br^- , e OH^- muito rápida e controlada por processos de simples difusão. O metil-mercúrio é bastante estável em ambientes aquáticos, tem grande afinidade tanto por lipídios como por grupos sulfidríla com os quais forma fortes ligações covalentes, sendo rapidamente acumulado, mas lentamente eliminado de organismos biológicos. Pode ser formado a partir de Hg^{2+} por inúmeros processos biologicamente mediados, mas também abióticos, sendo que os primeiros têm maior importância, de uma forma global (STUMN *et al*, 1981).

O Hg pode ser considerado o metal mais tóxico, e por suas características físico-químicas, dos mais intrigantes. Várias de suas formas químicas de importante ocorrência ambiental são voláteis, permitindo vias não usuais de exposição ao homem, e seu transporte a grandes distâncias. Sua forma mais tóxica, o (CH_3Hg^+), é um composto orgânico com grande estabilidade química, o que aliado à sua alta afinidade por lipídios (membranas biológicas) o conduz a um trânsito preferencial e estável pela biota (MALM, 1993). Além de apresentar a capacidade da biomagnificação (aumento das concentrações ao longo dos níveis tróficos) de forma mais eficiente do que qualquer outro poluente metálico. E essa é uma das grandes razões para a preocupação sobre a emissão e mobilização do Hg na biosfera. (SCHROEDER & MUNTHER, 1998).

A contaminação de indivíduos pode-se dar de várias maneiras dependendo da espécie mercurial em questão. Para o Hg metálico a contaminação é possível através da inalação de seus vapores que podem ser oxidados nos alvéolos pulmonares. Os sintomas da contaminação são tremores, irritação das mucosas, perda de memória, insônia, excesso de

timidez, nervosismo, entre outros. A eliminação ocorre através das vias respiratórias, suor, saliva e principalmente pelas fezes. Já as espécies de Hg inorgânico, presentes na água e em alimentos contaminados são pouco absorvidos pelo organismo, porém uma vez absorvidas, atingem a corrente sanguínea e se distribuem uniformemente pelo plasma, causando irritação no intestino e severos danos aos rins. Sua via principal de excreção é através da urina. Os compostos mais perigosos são as espécies de Hg orgânico e os locais de maior acumulação são o cérebro e o fígado (LANGFORD & FERNER, 1999). O composto metil-Hg apresenta uma seletividade em atacar o sistema nervoso central e suas estruturas mais evoluídas, tal como o córtex cerebral, causando problemas como distúrbios visuais, ataxia, perda de audição, deterioração mental, tremor muscular, hipertensão, distúrbios metabólicos e em casos de exposição grave, paralisia e morte. (WHO, 1991; UNEP, 2002).

1.2 O Ciclo biogeoquímico do mercúrio e suas fontes

O ciclo biogeoquímico do mercúrio é caracterizado por várias rotas que este elemento pode seguir no ambiente. Dentre elas destacam-se a sua liberação do solo e da água para a atmosfera, transporte e deposição atmosférica. Quando em contato com o solo ou sedimento, pode ocorrer sorção/desorção do mercúrio na forma insolúvel seguida de metilação/demetilação ou oxidação/redução. O ciclo é completado pelas rotas de precipitação, bioconversão em formas voláteis ou solúveis, reemissão desta para a atmosfera ou bioacumulação na cadeia alimentar aquática ou terrestre (BISINOT & JARDIM, 2004).

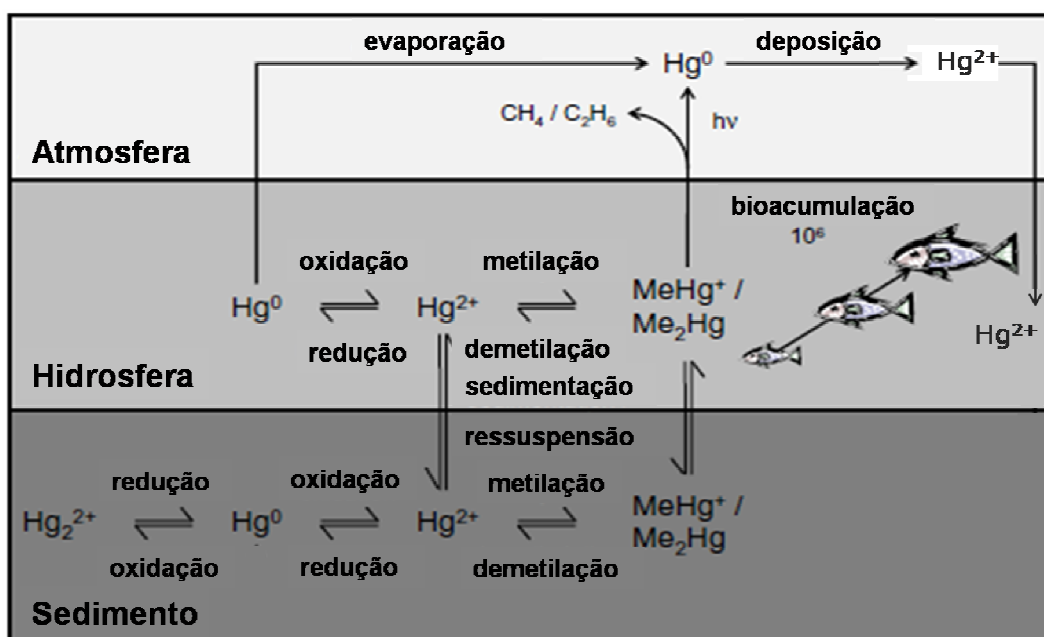


Figura 1: Ciclo biogeoquímico do mercúrio. Fonte: Adaptado de LEOPOLD, 2009.

O Hg raramente é encontrado como elemento livre na natureza. Encontra-se amplamente distribuído, porém em baixas concentrações, por toda a crosta terrestre. Na forma de mercúrio elementar (Hg^0), encontra-se na 16ª posição em abundância na natureza e suas reservas são avaliadas em cerca de 30 bilhões de toneladas (NASCIMENTO & CHASIN, 2001). Na atmosfera, os processos de oxidação podem se dar através de reações do Hg^0 com o ozônio (O_3), radical hidróxi (OH^\cdot) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ocorrem preferencialmente na interface sólido-líquido das nuvens e dos nevoeiros (LINDBERG & STRATTON, 1998; MOREL *et al.*, 1998). Também são encontradas na atmosfera frações de Hg inorgânico (HgCl_2 e $\text{Hg}(\text{OH})_2$) e de Hg orgânico (CH_3Hg^+ e $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) (SCHROEDER *et al.*, 1991; SHROEDER & MUNTHE, 1998)

Em nível global depois de oxidado, 60% do Hg atmosférico é depositado nos solos e 40% nos oceanos através da deposição atmosférica seca ou úmida, embora os solos representem apenas 30% da superfície terrestre (MASON *et al.*, 1994). O tempo de residência do Hg^0 na atmosfera é da ordem de 1 ano, devido à lenta oxidação desta espécie a Hg^{2+} . Esse tempo é suficiente para que grande parte do Hg atmosférico seja distribuído por todo o planeta, através das correntes de ar, antes de retornar para os lagos, rios, oceanos e solos (MOREL *et al.*, 1998).

As águas naturais são normalmente supersaturadas de $\text{Hg}^0(\text{aq})$ comparadas com a atmosfera e isso resulta num fluxo de Hg^0 da água para a atmosfera. A evasão oceânica de Hg^0 foi estimada em 1460 t ano^{-1} ou 32% do fluxo global de Hg para a atmosfera (MASON & SHEU, 2002) e é similar em magnitude ao mesmo fluxo no sentido inverso (deposição). A formação de Hg^0 está associada a processos como: a demetilação, a redução biológica na água ou no sedimento através de microorganismos, a fotoredução e a redução fisiológica pelo fitoplâncton (MASON *et al.*, 1995; STEIN *et al.*, 1996; FITZGERALD; MASON, 1997; MOREL *et al.*, 1998). Estudos (ALLARD & ARSENIE, 1991; STEIN *et al.*, 1996; KRABBENHOFT *et al.*, 1998; COSTA & LISS, 1999) têm demonstrado a grande importância do processo de redução fotoquímica de Hg^{2+} em Hg^0 para o entendimento do fluxo de Hg^0 dos ambientes marinhos. Este processo ocorre na presença de substâncias húmicas e radiação solar. Neste caso, a redução abiótica é fortemente inibida pela presença de íons cloreto (Cl^-) através da competição pelo Hg^{2+} , com o qual forma complexos estáveis.

Estudos preliminares sugerem que os processos bióticos de redução de Hg nos oceanos são mais importantes do que os processos abióticos (MASON; FITZGERALD, 1993; MASON *et al.*, 1995). Nos ambientes costeiros e estuarinos, os mecanismos abióticos aumentam de importância devido à presença de maiores quantidades de matéria orgânica

dissolvida, necessária neste processo. Nesses ambientes também se observa um aumento de redução biótica de Hg devido à alta atividade microbiana.

O tempo de residência do Hg na coluna d'água depende de muitos processos físico-químicos e hidrodinâmicos. No sistema aquático o Hg^{2+} pode se manter na coluna d'água complexado a diversos ligantes inorgânicos e orgânicos; adsorvidos a argilo-minerais ou oxi-hidróxidos de Fe e Mn (CARDOSO *et al*, 2008); e também podem ser precipitados e co-precipitados, por exemplo, com grupos sulfetos. Podem ocorrer também processos de metilação, que consistem na transferência de grupos metil (CH_3^-) de compostos orgânicos para o íon do metal, formando monometilmercúrio (CH_3Hg^+) ou dimetilmercúrio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$), podendo resultar na remobilização de Hg particulado ou adsorvido. Estudos sobre a cinética do processo de metilação mostram que o primeiro grupo metil é incorporado ao metal mais rapidamente do que o segundo. Por isso, os compostos de metilmercúrio (CH_3Hg^+) são mais abundantes no meio ambiente que o dimetilmercúrio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) (FATOKI, 1997).

As fontes naturais mais significativas de mercúrio são a vaporização natural da crosta terrestre, as emissões de vulcões e a evaporação de corpos aquáticos. As elevadas temperaturas do manto da Terra implicam em alta mobilidade e permanente difusão do metal para a superfície. Em zonas de fundas fraturas geológicas e em águas hidrotermais esse processo de mobilização e difusão acontece intensamente. Nesses locais estão localizados os cinturões geológicos mercuríferos, onde as concentrações de mercúrio na camada superior excedem seus valores médios na crosta da terra (WHO, 1991; AZEVEDO, 2003).

As principais fontes antrópicas são a combustão de derivados de petróleo, a combustão de carvão, a produção eletrolítica do cloro e da soda cáustica na indústria de cloro-álcali, a incineração de lixo hospitalar, a combustão de lixo doméstico e o uso de tintas (EPA, 1993). Mas o Hg também é usado na indústria de polpa de papel, em baterias domésticas, em vários tipos de lâmpadas elétricas, incluindo as fluorescentes e as de descarga de alta densidade, em interruptores, retificadores e termostatos elétricos, em bombas de difusão a vapor de mercúrio, manômetros, barômetros, e outros tipos de instrumentos de pressão, medição e calibração usados, inclusive em laboratórios analíticos, de pesquisas químicas, físicas e biológicas, tubos de raios-X, válvulas de rádio, dispositivos de navegação, em amálgamas dentários, em pigmentos, como catalisador em reações poliméricas, em explosivos, em medicamentos e aplicações químicas, no tratamento de minérios de ouro e prata e para refino de metais, na produção de ácido acético e acetaldeído a partir do acetileno, em fotografia, na pintura e na produção de seda artificial (NASCIMENTO & CHASIN, 2001). As emissões antrópicas podem ser concentradas localmente, tais como descarga de

efluentes industriais e/ou urbanos, chamadas de fontes pontuais, ou podem ser descargas difusas tais como as associadas à produção de energia, às queimadas, aos veículos automotores ou à queima de lixo.

Embora a maioria destas fontes apresente um impacto local, o Hg originado pode apresentar um elevado tempo de permanência no ambiente particularmente em ambientes aquáticos (rios, estuários e áreas costeiras) (ALONSO *et al*, 2000; LACERDA e FITZGERALD, 2001).

1.3 O mercúrio em ambientes costeiros

Os ambientes costeiros são sistemas complexos e muito dinâmicos devido ao forte gradiente de salinidade, pH, composição química da água, grande variação de concentração do material em suspensão e complexos processos hidrodinâmicos. Eles atuam na ligação entre o ambiente terrestre e oceânico e no controle da transferência de metais pesados presentes nas águas fluviais para as águas oceânicas podendo causar a deposição do metal associado ao material em suspensão ou liberação desse metal, o que modifica a sua disponibilidade para o meio (SOLOMONS *et al.*, 1984). Apresentam uma grande capacidade de transportar materiais de origem continental e marinha e são fortemente afetados por eventos de maré. (DA SILVA *et al.*, 1996).

Os rios, através do material particulado em suspensão e das substâncias dissolvidas advindas de suas bacias de drenagem, atuam como integradores dos processos naturais e/ou antrópicos ao longo do sistema (BERNER & BERNER, 1996). O transporte de metais ao longo da bacia de drenagem está fortemente associado à dispersão do material dissolvido e particulado em suspensão que é geralmente um componente da função de diversas variáveis, tais como: condições hidráulicas; processos de mistura de sedimentos contaminados e não contaminados; coagulação, deposição e estocagem nas planícies de inundação, substrato fluvial, lagos, represas, e estuários; distribuição de partículas de acordo com tamanho e densidade, concentração suportes geoquímicos como a matéria orgânica dissolvida e particulada, etc (FOSTER & CHARLESWORTH, 1996; MILLER, 1997; CARROL *et al.*, 2000; KOCMAN, *et al*, 2010).

Em ambientes costeiros, durante a mistura estuarina, o mercúrio apresenta comportamento não conservativo, devido a sua alta reatividade química, sendo removido no estuário principalmente por floculação do material particulado em suspensão e/ou coagulação de espécies coloidais. A coagulação de formas coloidais de mercúrio tem sido

considerada como principal mecanismo de remoção em vários estuários, como na Baía de Galveston e Corpus Christi no Texas (STORDAL *et al.*, 1996). Foi demonstrado recentemente por DONG *et al.* (2010) que, em ecossistemas contaminados, a matéria orgânica dissolvida controla a especiação de mercúrio formando fortes complexos com o mercúrio iônico assim como demonstrado no rio Idrijca na Slovênia (KOCMAN, *et al.*, 2010).

O transporte de massas realizado pelos rios tem sido reportado como um mecanismo eficiente de migração de mercúrio na paisagem (BAYENS *et al.*, 1998; BONOTTO & SILVEIRA, 2003). A associação deste metal ao material particulado em suspensão e a matéria orgânica, e sua ocorrência na forma de cátion livre, pode apresentar diferentes partições (KOCMAN, *et al.*, 2010; KERSTEN, 1988). A partição do Hg, portanto, entre as fases dissolvida e particulada é um dos mais importantes fatores a serem considerados na mobilização e transporte de Hg em sistemas aquáticos (MASON & SULLIVAN, 1998), pois importantes mecanismos de transformação do mercúrio podem ocorrer aumentando a toxicidade, o transporte e absorção do Hg pela biota em águas naturais (GUO *et al.*, 2001; BARBIARZ *et al.*, 2003; KOCMAN, *et al.*, 2010).

As principais vias de acesso do mercúrio para a região estuarina são o transporte fluvial, a deposição atmosférica, a lixiviação de solos e a liberação direta de efluentes. A deposição atmosférica envolve principalmente o Hg^{2+} (forma iônica) resultante do processo de oxidação do Hg^0 por meio do oxigênio e ozônio presente neste meio, embora pequena fração possa ser depositada associada à partículas por deposição seca (BISINOT e JARDIM, 2004; MIRETZSK *et al.* 2005). A forma dominante do Hg presente na lixiviação dos solos é a forma particulada, embora esteja sempre presente o Hg^{2+} , sendo estas significativamente influenciadas pela deposição prévia proveniente de fontes antropogênicas, particularmente em áreas de geologia pobre em Hg como o litoral nordeste brasileiro (LACERDA e GONÇALVES, 2001; LACERDA *et al.*, 2007).

OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estimar o fluxo fluvial de Hg do Rio Jaguaribe para a plataforma continental adjacente através de diferentes ciclos de maré e estações do ano observando identificar seus fatores controladores.

2.2 Objetivos específicos

- Quantificar os traçadores ambientais silício (Si), bário (Ba) e urânio (U) a fim de verificar sua relação com a origem do Hg;
- Quantificar o carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono inorgânico dissolvido (CID) a fim de verificar sua influência no transporte do Hg ao longo do gradiente fluviomarinho;
- Analisar a partição geoquímica do Hg através da quantificação do mercúrio dissolvido (Hg-D) e do mercúrio particulado (Hg-P) no gradiente fluviomarinho;
- Verificar a diferença sazonal do transporte de Hg ao longo do gradiente fluviomarinho.

ÁREA EM ESTUDO

A área em estudo é composta por três segmentos da interface continente-oceano na região do rio Jaguaribe, litoral do Ceará, nordeste brasileiro (Figura 2): 1) Zona de Mistura (ZM) do estuário do rio Jaguaribe: Compreendendo dois pontos, um no município de Aracati - região com maior influência fluvial e outro no município de Fortim - região com maior influência marinha, 2) Pluma Estuarina (PE) que delimita a camada limite costeira e 3) Plataforma Continental (PC) adjacente. (Figura 3)

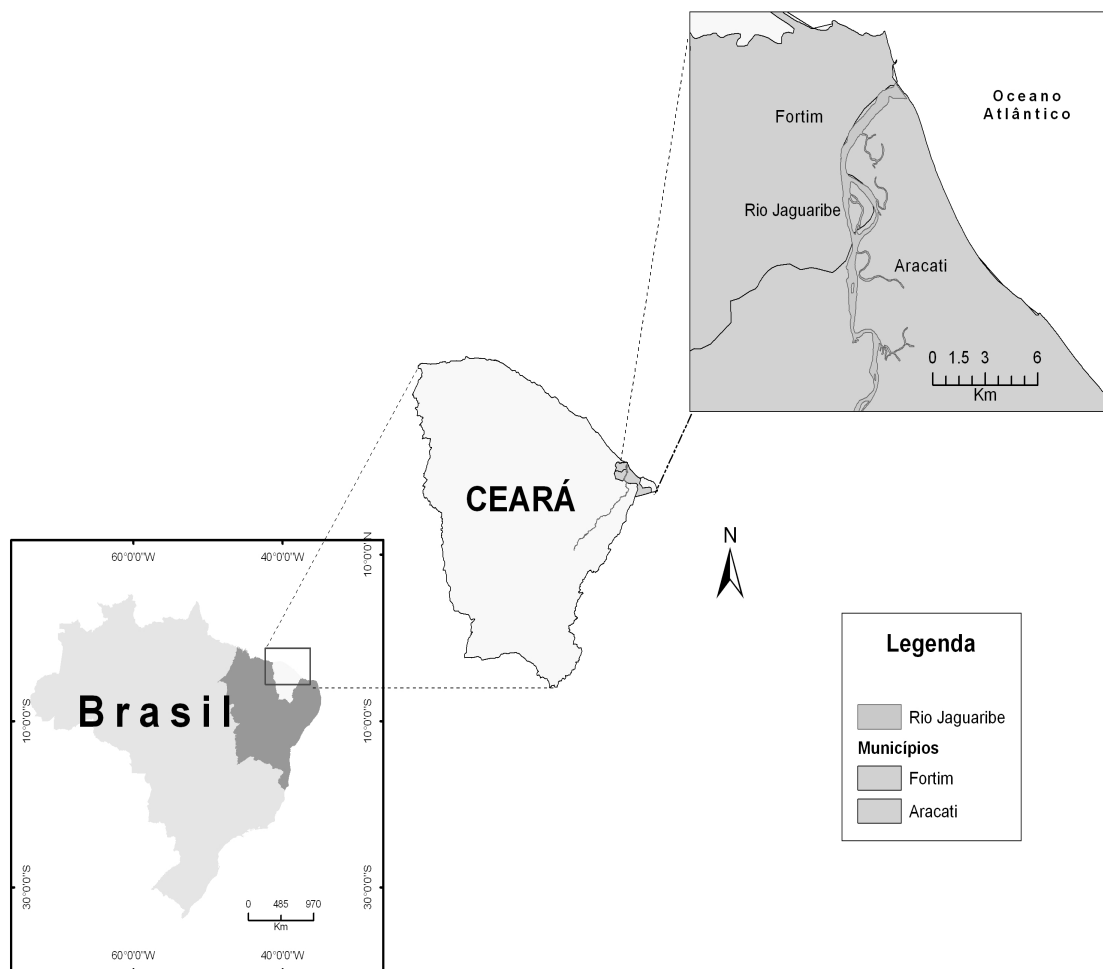


Figura 2: Localização da área em estudo: Interface continente-oceano na região do rio Jaguaribe, litoral do Ceará, nordeste brasileiro

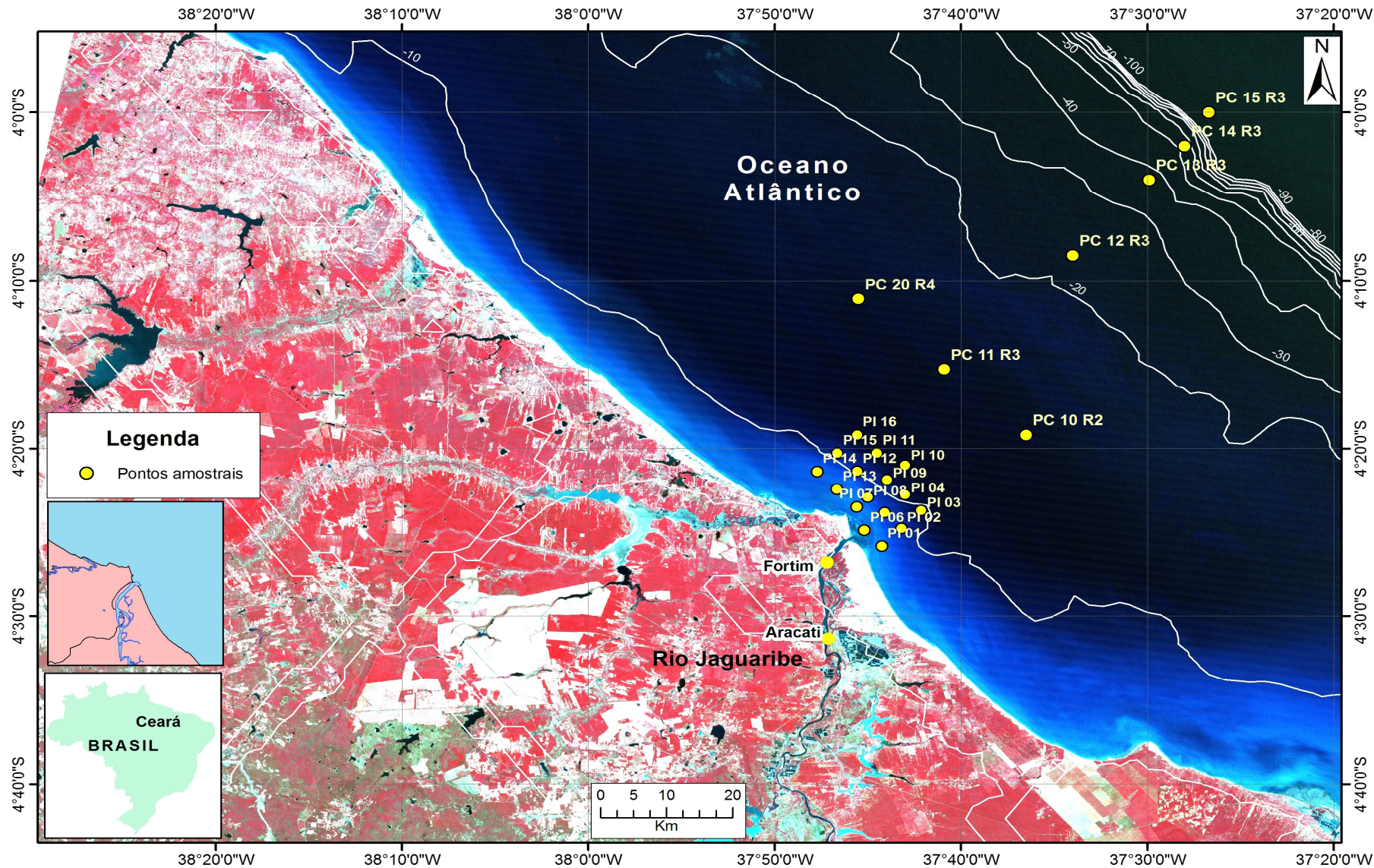


Figura 3: Distribuição dos pontos amostrados no gradiente fluvio-marinho do Rio Jaguaribe

3.1- Localização e acesso da área estuarina

O estuário do rio Jaguaribe - CE tem seu limite inferior no município de Fortim, e o limite superior no município de Itaiçaba. A partir da capital sede do estado, Fortaleza, tem-se uma distância aproximada de 160 km, em relação ao município de Aracati, maior cidade da região. O acesso à área se faz através da Rodovia Federal BR-116 e/ou pela Rodovia Estadual CE-040.

3.2. Caracterização Geral da Região do Jaguaribe

O rio Jaguaribe é o principal curso d'água do estado do Ceará e sua bacia de drenagem ocupa cerca de 50% do território cearense. Possui a nascente localizada no centro-oeste do Estado, nas serras Calogi, Pipocas e Joantina. A bacia hidrográfica do Jaguaribe é dividida em cinco sub-bacias: a do Alto Jaguaribe com 24.636 km², do Médio Jaguaribe com 10.376 km², do Baixo Jaguaribe com 5.452 km², do Banabuiú com 19.316 km² e do Salgado com 12.865 km² de área, totalizando 72.043 km², sendo seus principais afluentes os rios Banabuiú, Palhano e Salgado. A bacia é subdividida em 15 unidades geoambientais (Tabuleiros Costeiros, Tabuleiros do Baixo Jaguaribe, Chapada do Apodi, Planície do Jaguaribe, Depressão Sertaneja, Serras Residuais, Depressão de Iguatu, Planalto Sertanejo, Depressão de Tauá, Serra Grande, Patamar de Campos Sales, Tabuleiro de São José do Belmonte, Serra do Pereiro, Depressão do Cariri e Chapada do Araripe), agrupadas em função das características fitoecológicas e dos seus condicionantes climáticos (GATTO, 1999). A vegetação característica ao longo das margens do estuário é a floresta perenifólia paludosa marítima “*mangue*” (MAIA *et al.*, 2006). (Figura 4)



Figura 4: Floresta perenifólia paludosa marítima —mangue no rio Jaguaribe, CE

O canal principal do rio Jaguaribe tem 633 km de extensão com profundidades variando de 2-5 m. A região apresenta uma amplitude de maré, de cerca de 2,8 m, sendo classificada como de meso-marés. As planícies de inundação são cobertas por aproximadamente 11.200 ha de mangues (CAMPOS *et al.*, 1997; ANEEL, 2000; MAIA *et al.*, 2006). É uma região que apresenta dois períodos climáticos significativamente distintos, sendo um longo e seco, com duração média de oito meses por ano, e um curto conhecido como quadra invernos, chuvoso e irregular. A prolongada ausência das chuvas, mais de oito meses sem chuva, caracteriza a “seca” na região (MARINS, *et al.*, 2007).

A redução das chuvas na região Nordeste, prevista nos modelos que simulam os efeitos das mudanças climáticas globais sobre climas regionais, tem sido confirmada. Os modelos do IPCC apontam redução de até 20%, por década, do volume anual de chuvas na região. Para o Ceará foi calculada, recentemente, uma redução de 6% por década, com base na pluviosidade anual entre 1965 e 2003. Dados do volume anual de chuvas em duas estações de medição da bacia do rio Jaguaribe (Figura 5), mostram essa redução. Além da queda suave, mas consistente, do volume anual, os registros revelam ainda uma redução praticamente total das chuvas no auge da estação seca, o que diminui drasticamente a disponibilidade de água para as atividades humanas na bacia e sugere a necessidade da construção de barragens e açudes para acumular a água. A combinação da queda na quantidade de chuvas e da construção de barragens tem importantes efeitos na vazão da bacia do rio Jaguaribe. (LACERDA *et al.*, 2010)

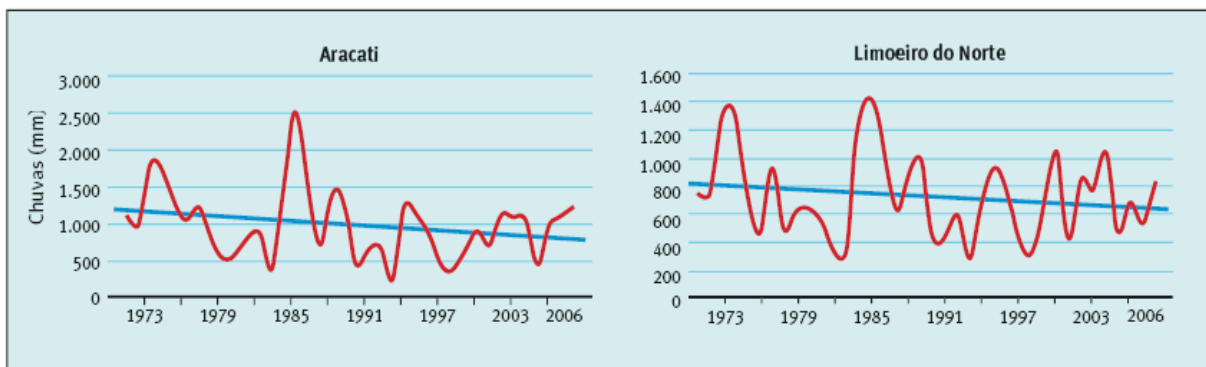


Figura 5: Volume anual de chuvas, de duas estações de monitoramento da Fundação Cearense de Meteorologia em Aracati e Limoeiro do Norte, municípios situados na bacia do baixo rio Jaguaribe (a linha azul inclinada indica a redução média das chuvas) Fonte: LACERDA *et al*, 2010.

3.3. Aspectos de uso e ocupação da bacia do rio Jaguaribe

- **Urbanização**

Aproximadamente 30% da população cearense residem na área da bacia do rio Jaguaribe, sendo que a maior parte da população está distribuída nos centros urbanos (mais de 50%) (RIVAS *et al.*, 1999). Levando em consideração os municípios de Fortim, Aracati e Itaiçaba, cujos assentamentos urbanos e atividades industriais estão localizados dentro da bacia estuarina, verificou-se um aumento populacional gradativo ao longo das últimas três décadas. Esta expansão populacional dentro da bacia tem ocasionado uma pressão ambiental muito forte sobre os diversos ecossistemas da bacia estuarina. A região tem sido alvo de crescente urbanização principalmente no entorno do estuário tendo em vista a paisagem cênica da região com a presença de dunas, manguezal, lagoas estabelecidas entre as dunas e o próprio rio. A atividade turística também é presente na região, que abriga pequenas pousadas e restaurantes que comercializam principalmente frutos do mar (caranguejos, camarões, ostras, etc.) e onde são ofertados passeios de barco pelo rio aos visitantes (RODRIGUES, 2007).

- **Esgoto doméstico**

O sistema de esgotamento sanitário é muito deficitário na bacia do rio Jaguaribe, a maior parte da população dos municípios inseridos na bacia não dispõe de rede de sistema de esgoto, logo não possuem um sistema comum de emissão de efluentes que acabam chegando ao rio direta (através de esgotos a céu aberto e/ou esgotos clandestinos) ou indiretamente (através da infiltração). (PAULA, 2006).

- **Resíduos sólidos**

Os resíduos sólidos englobam necessariamente o lixo produzido pelas pessoas e que por vezes encontra-se nas ruas, podendo contribuir para a poluição e contaminação dos cursos d'água, principalmente, no período chuvoso onde são carregados para os cursos fluviais (áreas mais rebaixadas). Em muitos trechos do estuário, as casas situam-se a beira-rio e próximo ao mangue, o lixo acumulado nos quintais é removido durante a preamar e carregados para rio ou ficam retidos nos galhos do manguezal, quando não, o lixo é jogado no próprio rio. PAULA (2006) verificou a presença de dois lixões na área, o primeiro na cidade de Aracati e o segundo nas proximidades da CE-040, próximo a ponte de acesso a cidade de Aracati. Além desses dois lixões identificados acredita-se ainda que existam lixões em todas as sedes (Fortim e Itaiçaba) que contribuem para a poluição e contaminação.

- **Atividade agrícola**

A atividade agrícola é bastante diversificada entre os municípios da região, em função das características pedológicas e a disponibilidade de água. Nas áreas de aluviões cultivam-se intensamente a cana-de-açúcar e os produtos hortifrutigranjeiros, com destaque para o arroz, batata-doce, manga, coco e cítricos em geral. Nas regiões de tabuleiros cortados pelos rios há preferência pela fruticultura, com destaque para o caju, o coco e a mandioca. Os baixos salinizados são destinados à cadeia extrativista da carnaúba atividade que atualmente encontra-se estagnada. Nas áreas cristalinas onde o solo é normalmente pouco espesso e seco, cultiva-se o algodão e outras culturas de subsistência (milho, feijão e mandioca) (PAULA, 2006).

- **Pecuária**

A pecuária situa-se, de um modo geral, como atividade paralela à agricultura. Poucas áreas têm no criatório sua atividade principal (RIVAS *et al.*, 1999). De acordo com os dados do IPLANCE (2001), a pecuária da região abrange principalmente a criação bovina, suína, ovina, avicultura e a carcinicultura. Associada a atividade pecuarista verifica-se a presença de matadouros públicos municipais. Os matadouros públicos nas áreas rurais apresentam condições inadequadas de higiene. Os resíduos do gado ficam expostos a céu aberto nas margens do estuário. O local de abate que é frequentemente lavada destina suas sujeiras (resíduo formado de sangue, água e sabão) para as áreas mais baixas formando verdadeiros córregos, (PAULA, 2006).

- **Carcinicultura**

A carcinicultura tem destaque especial, pois é uma atividade em pleno desenvolvimento não só na região, mas em todo o Estado. A exploração dessa atividade ocorre 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 espria pela planície aluvial entre as barragens do Castanhão e Itaiçaba, onde não ocorre à interferência de água salina, nos municípios de Limoeiro do Norte, Russas, Itaiçaba e Jaguaruana, é a segunda área que mais apresentou investimentos nesse setor. Atualmente, a área das fazendas na bacia do rio Jaguaribe é de aproximadamente 2.060 hectares (GODOY, 2011). SOARES *et al* (2007) reportou um aumento de aproximadamente 84% na área de fazendas de camarão no estuário do rio Jaguaribe entre 2002 e 2005, (910 para 1.677 hectares). A água dos viveiros de camarão é renovada frequentemente, e os efluentes da despesca têm acesso direto ao estuário através de canais e gamboas sem nenhum tratamento prévio. Esses efluentes contaminados pelos insumos (restos de rações em processo de decomposição, fertilizantes e calcário) são ricos em nutrientes e possuem concentração traço de diversos metais como cobre, zinco (LOPES, 2006) e mercúrio (COSTA, 2009; SOARES, 2011) que conseqüentemente, resultam em poluição do rio.

- **Barramentos**

A construção de barragens ao longo do rio Jaguaribe também tem contribuído com impactos significativos. A vazão dos rios do semi-árido depende do volume de chuvas, mas na região os açudes são o principal controlador dessa vazão. A construção, a partir das décadas de 1970 e 1980, dos principais reservatórios da bacia permitiu regularizar a vazão desses rios ao longo de todo o ano, mas a diminuição das chuvas tem resultado em vazões cada vez mais baixas, embora constantes. A vazão na bacia do Jaguaribe é regulada hoje pela operação de 87 açudes públicos, entre eles Orós e Castanhão, ambos de grande porte, mas existem em toda essa bacia milhares de outros reservatórios. O açude Castanhão é o maior açude existente no estado do Ceará com uma capacidade de 6,7 bilhões de m³ e foi completamente inundado em 2004. Segundo GROSSI (2009) o açude do Castanhão seria responsável por uma retenção de cerca de 97% do volume de materiais particulados em suspensão durante os períodos de chuva retendo em média 17.430 toneladas de material, parte desse material (cerca de 6%) é mais tarde liberada para o estuário durante os períodos de seca. O principal resultado da construção das barragens é a regularização da vazão dos rios, com a redução significativa dos valores máximos de descarga fluvial típicos da estação chuvosa e a alteração na exportação de material particulado em suspensão para as áreas costeiras adjacentes.

As pressões antrópicas ou forças direcionais atuantes na área estuarina do rio Jaguaribe tem resultado principalmente na alteração de vazões ao longo do rio, na poluição por resíduos provenientes dos assentamentos urbanos e atividades econômicas, como a agricultura e a carcinicultura, e o comprometimento dos habitats aquáticos. (PAULA, 2006)

3.4 Caracterização geral da pluma estuarina e plataforma continental

Plumas estuarinas são formadas quando águas menos densas, deixam o confinamento dos estuários e dispersam-se sobre as águas mais salinas e densas da plataforma continental (ANGELOTTI, 2008). Esta 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 & YAN, 2005). As plumas podem ser definidas como a área de influência

das águas dos rios ou estuários cuja salinidade é menor do que a da água oceânica circundante (MORRIS *et al.*, 1995; PIOLA *et al.*, 2005). Localizadas na desembocadura de rios e estuários ou dispersas ao longo da plataforma continental, as plumas são feições marcantes das zonas costeiras e impossíveis de passarem despercebidas, principalmente pela diferença comum na sua coloração (Figura 6). Uma característica essencial das plumas estuarinas é que, como os estuários, elas são altamente dinâmicas. Sua extensão e morfologia são dependentes da vazão dos rios, condições da maré e do vento (MORRIS *et al.*, 1995). O estudo da dinâmica das plumas tem grande importância nos processos costeiros. Na região da plataforma continental adjacente ao estuário do rio Jaguaribe, a pluma estuarina apresenta profundidade média de 6 metros.

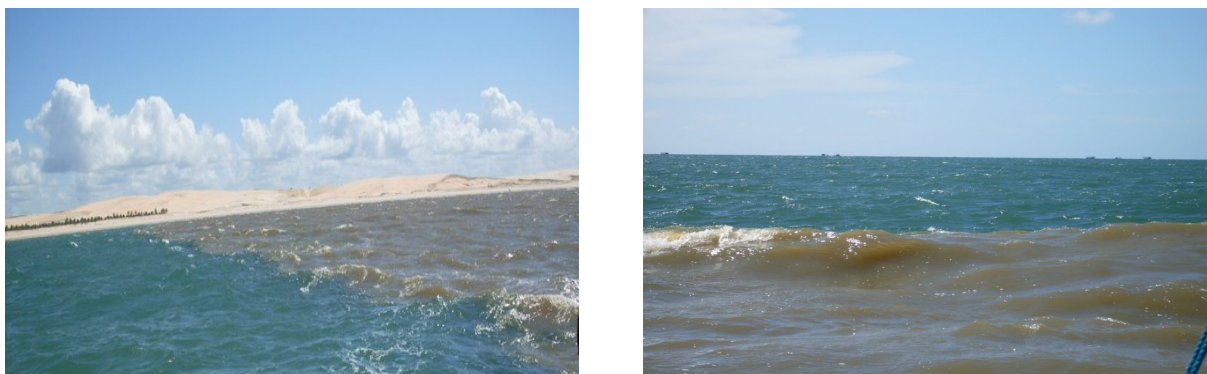


Figura 6: Pluma estuarina do rio Jaguaribe em período chuvoso, (Maio 2009).

Em comparação com as regiões estuarinas, onde ocorrem intensos processos de mistura, as zonas de plumas têm recebido relativamente menor atenção. Apesar disto, o transporte de compostos químicos e as interações biogeoquímicas nestas regiões podem ser fatores-chave para a compreensão de importantes processos como a produção biológica nas zonas costeiras e o ciclo geoquímico global. A distribuição de compostos químicos naturais e poluentes de origem continental nas águas da plataforma são fortemente influenciados pela dinâmica das plumas (JOUANNEAU & LATOUCHE, 1982; FICHEZ *et al.*, 1992).

A Plataforma Continental do Ceará (PCCE) localiza-se na Margem Equatorial Atlântica, comumente chamada de Costa Semi-Árida, no Nordeste oriental brasileiro. É banhada pelas águas da corrente Norte Brasileira, a qual é um ramo da corrente Atlântica Equatorial que atinge a costa brasileira entre as cidades de Recife e Natal (FREIRE & CAVALCANTI, 1998). A declividade média da PCCE fica em torno de 2m/km e seu relevo é caracterizado pela presença de superfícies relativamente planas, alternadas com fundos

ondulados e feições irregulares de recifes de algas (VERÍSSIMO *et al*, 1996). De acordo com FREIRE & CAVALCANTE (1998) a PCCE apresenta largura máxima de 100 km no extremo oeste a 40 km no extremo leste e tem vários patamares de profundidade indicando uma ruptura múltipla em degraus, sendo bem individualizados aqueles entre 23 e 30 metros, 40 e 50 metros e 60 e 70 metros. Mas a profundidade máxima reportada foi de 200 metros (VERÍSSIMO *et al*, 1996). Na área amostrada nesse estudo a profundidade variou de 10 a 100 metros. A salinidade da plataforma Cearense está em torno de 35 a 36, com temperaturas variando de 27 a 29°C (FREIRE & CAVALCANTI, 1998).

MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização desse trabalho foram feitas duas campanhas de amostragem ao longo do gradiente fluviomarinho, a primeira no período de chuva (Maio de 2009) e a segunda no período seco (Novembro de 2009).

4.1 Amostragem no Estuário

As amostras foram coletadas com o auxílio de uma garrafa de “*Van Dorn*” de acrílico-teflon (Figura 7a), a partir da proa de embarcações, sempre no sentido contrário a corrente, a fim de minimizar possíveis contaminações oriundas do casco da embarcação, e armazenadas em garrafas recém abertas de água mineral PET de 1,5L (Figura 7b), o uso de garrafas PET tem sido proposto como alternativa ao uso de garrafas de Teflon, devido a seu baixo custo e não interferência nas análises a serem realizadas (COPELAND *et al.*, 1996; FADINI & JARDIM, 2000). As garrafas foram rinsadas três vezes com água amostrada antes de sua estocagem, depois acondicionadas em saco plástico, lacradas e mantidas a 4°C até o momento da filtragem, que ocorreu no máximo em 24 horas após a coleta.

O levantamento hidroquímico foi realizado *in situ* através do uso de uma sonda portátil multiparamétrica YSI modelo 85 (Figura 8a) calibrada previamente com a solução de O₂ *probe solution* cód. YSI 5906, que mediu os seguintes parâmetros, temperatura (°C),

salinidade (US) e teor de oxigênio dissolvido (mg/l). O pH foi medido com um pHmetro, Metrohm modelo 826 (Figura 8b), utilizando-se um eletrodo combinado de Ag/AgCl e calibrado com as soluções tampão de pH 7 e pH 9, todos de marca Metrohm.

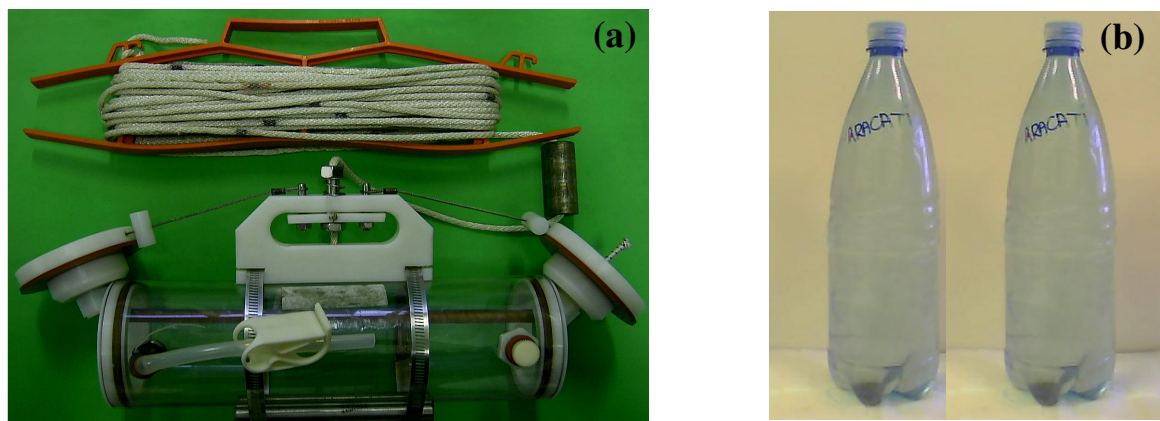


Figura 7: a) Garrafa de *Van Dorn* para amostragem de água; b) Garrafas de água mineral PET para armazenamento da amostra.

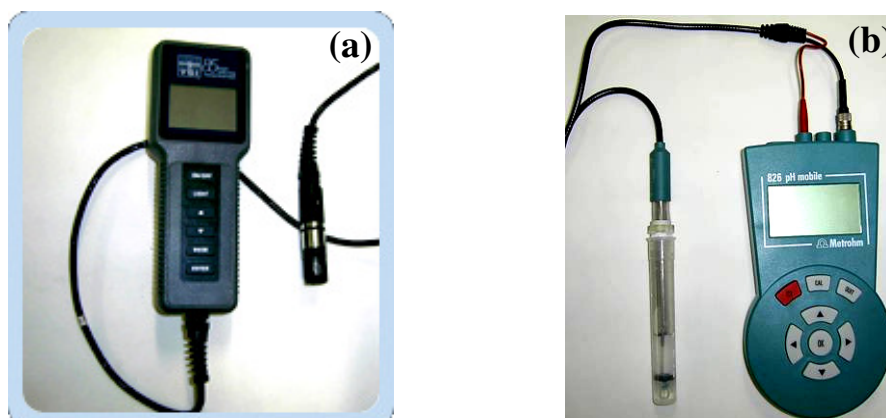


Figura 8: a) Sonda multiparamétrica portátil YSI modelo 85 para medidas dos parâmetros físico-químicos; b) pHmetro Metrohm modelo 826 para medida de pH.

A amostragem foi realizada em dois pontos fixos, um no município de Aracati - região com maior influência fluvial e outro no município de Fortim - região com maior influência marinha, durante um ciclo de maré semi-diurna de 12,4 horas. O intervalo amostral foi de duas horas entre amostras, perfazendo um total de 06 amostras coletadas em duplicata por campanha. As amostras foram coletadas próximas à superfície na parte central da calha principal do rio.

4.2 Amostragem na Pluma estuarina

Na Pluma estuarina a amostragem foi realizada em 16 pontos coletados na sub-superfície em duplicata, distribuídos em 5 perfis perpendiculares à linha de costa com distância média de 2 km entre os pontos e profundidades variando de 4 a 14 m (Figura 3, Capítulo 3). Os equipamentos e procedimentos da coleta foram os mesmos daqueles usados na coleta estuarina.

4.3 Amostragem na Plataforma continental

Na Plataforma continental a amostragem foi realizada em 7 pontos coletados na sub-superfície em duplicata, 5 ao longo de um perfil perpendicular a linha de costa e 2 ao longo de um perfil paralelo a linha de costa formando um “T” na frente da pluma estuarina com distância média de 9 km entre os pontos e profundidades variando de 10 a 100 m (Figura 3, Capítulo 3). Os equipamentos e procedimentos da coleta foram os mesmos daqueles usados na coleta estuarina, exceto a filtração que se deu imediatamente após a coleta.

4.4 Pré-tratamento das amostras

As amostras foram filtradas em duplicata em no máximo 24 horas após a coleta. Filtrou-se cerca de 1,5 L de cada amostra em filtros de micro fibra de vidro do tipo GF/F da Whatman com porosidade de aproximadamente 0,70 µm de diâmetro de poro, previamente calcinados a 450°C por 12 horas. Após a filtração, o filtrado foi armazenado em garrafas de água mineral PET de 200 ml (COPELAND *et al*, 1996) e congeladas até o momento da análise para mercúrio dissolvido (Hg-D) e carbono orgânico dissolvido (COD), enquanto que os filtros foram secos a 40°C e pesados para determinação do total de sólidos em suspensão (TSS) e utilizados para a determinação do mercúrio particulado (Hg-P).

4.5 Determinação do total de sólidos em suspensão (TSS)

O total de sólidos em suspensão foi determinado por medida gravimétrica, segundo a metodologia descrita em APHA (2001). Os filtros foram pesados em balança analítica, SHIMADZU Modelo AX200, com quatro casas decimais de precisão, antes e após a

filtração das amostras. A diferença entre o peso do filtro antes e após a filtração forneceu o peso do total de sólidos em suspensão para um exato volume filtrado.

4.6 Determinação das vazões no estuário do rio Jaguaribe

Para obtenção das vazões no canal estuarino, foi utilizado um ADCP (Sontyck/YSI) com frequência de 1,5 MHz na direção transversal ao escoamento, nas localidades de Aracati e Fortim em intervalos de 1 hora, durante um ciclo de maré semi-diurna.

4.7 Análises químicas

4.7.1 Determinação do mercúrio dissolvido (Hg-D) e mercúrio particulado (Hg-P)

O filtrado foi analisado para a fração Hg-D. Após acidificação da amostra pela adição de 7 ml de HCl (4N), previamente destilado por difusão, além de 1,0 ml de uma solução de KBrO_3/KBr (0,1N) em 40 ml da amostra colocada em frascos de vidro Boeco (Figura: 9a) e deixado em repouso por 30 minutos. Em seguida adicionou-se 25 μL de hidroxilamina (12%), a fim de reduzir o brometo/bromato de potássio residual e evitar a supressão do sinal de detecção do aparelho.

O filtro foi analisado para a fração Hg-P (Figura: 9b), após digestão da amostra com 20 ml de água régia 50% ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3$; 4:3:1) em Erlenmeyers de 125 ml e fechados com dedos-frio, aquecidos em Banho-Maria (70° C) por uma hora (Figura: 9c) (MARINS *et al.*, 2002; PARAQUETTI *et al.*, 2004; PSA, 2004; PARAQUETTI *et al.*, 2007).

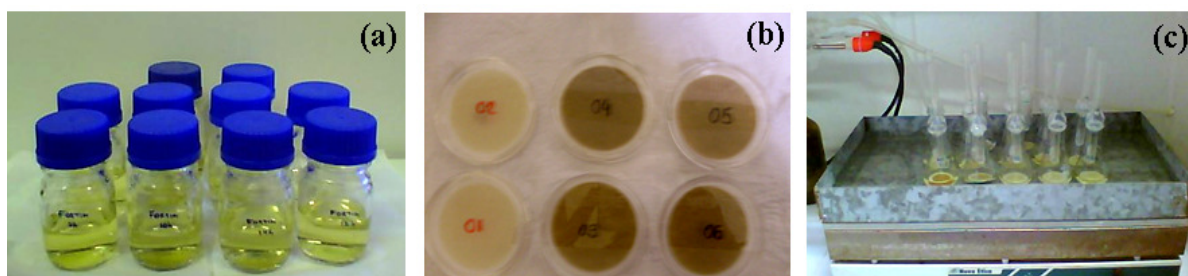


Figura 9: (a) Frascos de vidro Boeco para digestão de Hg-D; (b) Filtros GF/F após a filtração; (c) filtros colocados em Erlenmeyers de 125 ml e fechados com dedos frios, aquecidos em Banho-Maria para digestão do Hg-P.

A determinação de Hg foi feita por espectrofotometria de fluorescência atômica, utilizando a técnica de geração de vapor a frio (CVAFS), em um equipamento PSA Millennium Merlin 10.025. A Figura 10 mostra um esquema do processo de digestão e análise de Hg-D, Hg-P, carbono dissolvido e obtenção do TSS.

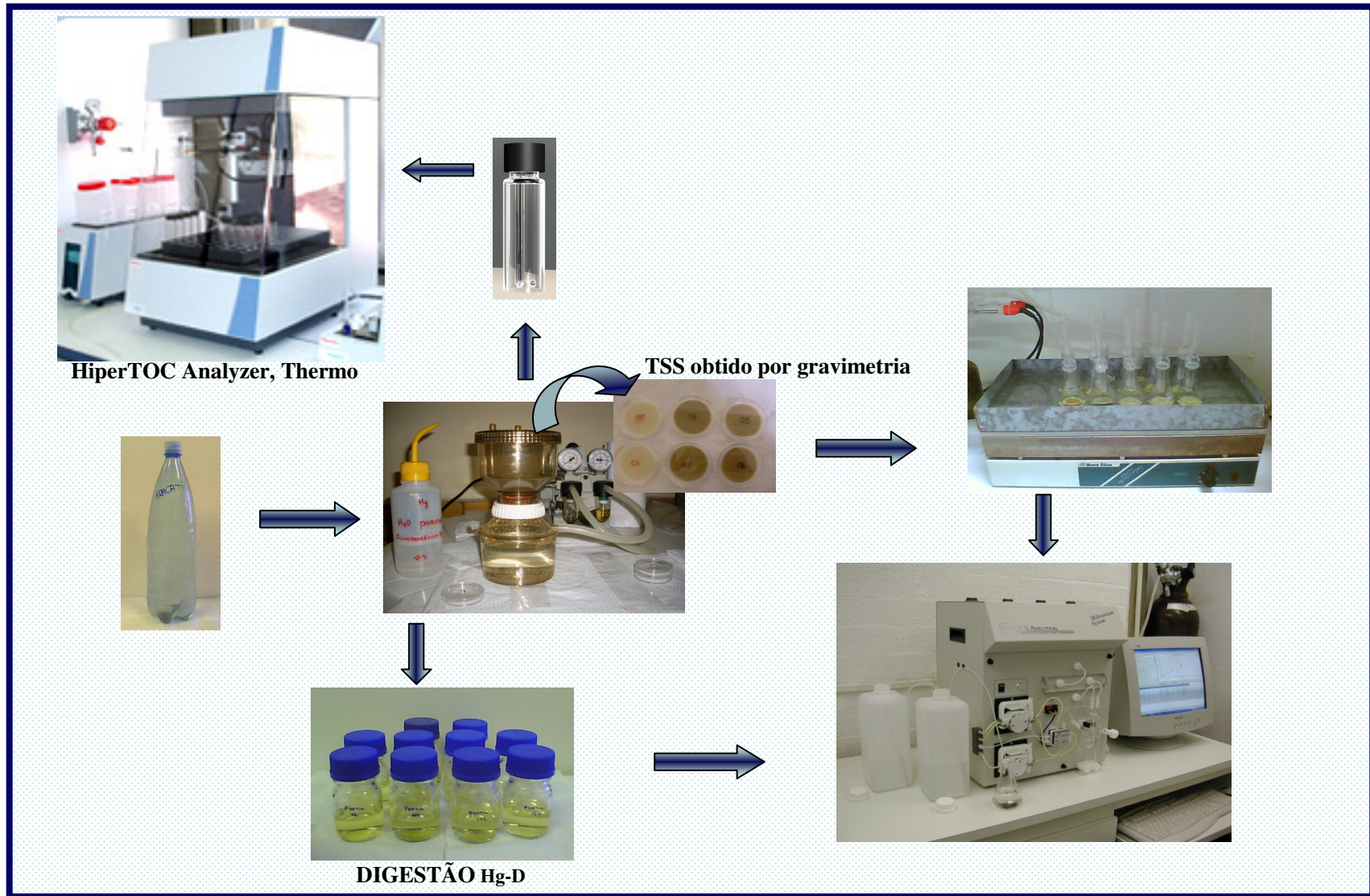


Figura 10: Esquema do processo de digestão e análise de Hg-D, Hg-P, carbono dissolvido e obtenção do TSS.

4.7.2 Determinação do carbono dissolvido (Carbono Orgânico Dissolvido - COD, Carbono Inorgânico Dissolvido – CID e Carbono Total Dissolvido - CTD)

As amostras de água filtradas foram mantidas sob refrigeração até o momento da análise utilizando um equipamento Thermo, HiperTOC Analyzer (Figura 9) equipado com amostrador automático.

No HiperTOC os compostos de carbono são convertidos em CO_2 e detectados por um detector infravermelho não dispersivo (NDIR). As várias técnicas disponíveis são diferentes na natureza do método de oxidação utilizado. Para este trabalho os métodos utilizados foram: Método de oxidação UV-Persulfato, que faz a análise do Carbono Total (CT), onde o persulfato é adicionado à amostra para promover a formação de radicais hidroxilas que destroem as ligações C-H em água e CO_2 , sob a influência de luz UV. A água é drenada e o CO_2 é direcionado ao detector de infravermelho (Figura 11).

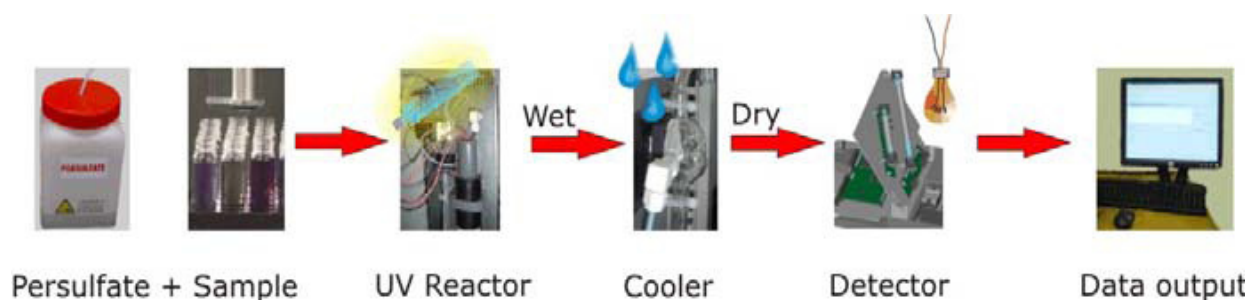


Figura 11: Esquema de análise do Carbono Total (CT) no HiperTOC (Fonte: User's guide HiperTOC version: 2.0.3)

E o método do Carbono Inorgânico Dissolvido (CID), neste método o fluxo de gás O_2 mistura HNO_3 18% à amostra, estes vão para o reator UV, desta forma o carbono inorgânico (carbonato e bicarbonato) é convertido em CO_2 e em seguida é injetado no detector de infravermelho (Figura 12). O Carbono Orgânico Dissolvido (COD) é obtido pela subtração do CID do CT. (User's guide HiperTOC version: 2.0.3)

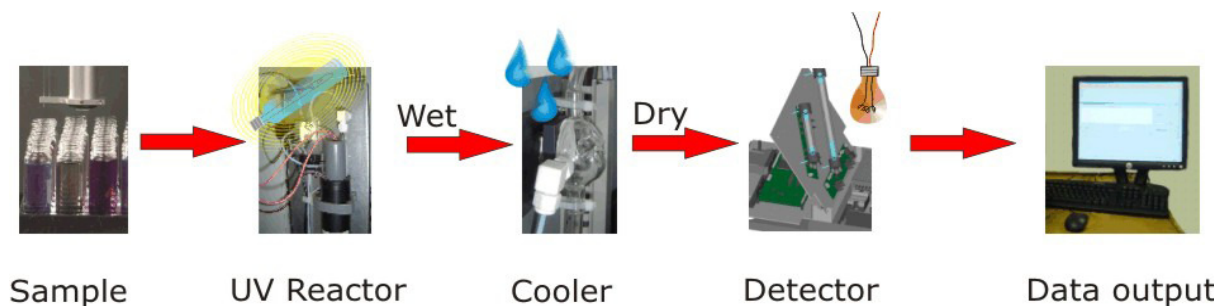


Figura 12: Esquema de análise do Carbono Inorgânico Total (CIT) no HiperTOC (Fonte: User's guide HiperTOC version: 2.0.3)

A construção da curva de calibração foi feita com uma solução padrão mista de carbono orgânico e carbono inorgânico através da dissolução de Biftalato de Potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) e da mistura de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e de Bicarbonato de sódio (NaHCO_3) resultando em uma solução padrão de Carbono Total (CT) de 1000 mg.L^{-1} e de 500 mg.L^{-1} de Carbono Inorgânico (CID) seguida de diluições sucessivas entre a faixa de $0\text{-}50 \text{ mg.L}^{-1}$ de CT e de $0\text{-}25 \text{ mg.L}^{-1}$ de CID. O limite de detecção obtido foi de $1,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de CT e CID respectivamente.

4.7.3 Determinação dos traçadores naturais (Si, Ba e U)

As determinações de Si^{29} , Ba^{138} e U^{238} foram realizadas por Maria Luiza D. P. Godoy, pesquisadora do Laboratório de Espectrometria de Massa (LEM) do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) do Rio de Janeiro, através de diluição 1:20 e adição de In e Tl como padrões internos, utilizando um espectrômetro de massa do tipo quadrupolo, modelo Elan® 6000, Perkin Elmer-Sciex.

4.8 Avaliação e otimização de reagentes, método de quantificação e limite de detecção

Uma grande dificuldade na análise de mercúrio (Hg) em níveis ultra-traços é a necessidade do uso de reagentes isentos de Hg. Esses reagentes apresentam um custo muito elevado, e nem sempre podem ser adquiridos. Muitas vezes eles são substituídos por um reagente com menor grau de pureza e precisam passar por um processo de purificação para se adequarem às necessidades impostas pela técnica utilizada. O ácido clorídrico P.A. 37% (HCl), utilizado durante toda a determinação de Hg, é a principal fonte de contaminação na análise. Na impossibilidade do uso de ácidos isento de Hg (Suprapur), a literatura recomenda a purificação do ácido clorídrico comercial por destilação, enquanto que os sais utilizados (KBr e KBrO_3) podem ser purificados por simples aquecimento em mufla.

Com intuito de analisar a interferência e a necessidade de purificação dos reagentes utilizados durante a análise de Hg, todos os reagentes foram analisados separadamente. Para os sais KBr e KBrO_3 , o sinal detectado pelo aparelho foi insignificante, praticamente sem alteração da linha de base. Já para o HCl 37% PA Merck, rotulado como especial para análise de Hg, o sinal detectado foi bem elevado, impossibilitando a leitura de concentrações ultra-traço. Um HCl Suprapur Merck foi analisado em conjunto, com o objetivo de comparar o sinal detectado pelo aparelho pelos dois ácidos. A Figura 13 apresenta o sinal gráfico obtido para os diferentes ácidos. Pode-se observar o expressivo sinal do HCl “comercial” (Figura 13a) frente ao ácido Suprapur (Figura 13b), que praticamente não alterou a linha de base.

Devido ao alto consumo de HCl durante a análises e o altíssimo custo dos ácidos Suprapur, optou-se pela purificação do HCl “comercial” por sistema de difusão gasosa a temperatura ambiente por 15 dias. Após esse período, o ácido clorídrico destilado foi titulado com solução de NaOH padronizada para a determinação da sua concentração real. Para um prazo de 15 dias de destilação a concentração média do ácido destilado é de 50 % v/v ou 6,0 M.

Depois da obtenção do HCl destilado, testes de interferência foram feitos, e os resultados demonstraram um sinal de detecção similar ao do HCl suprapur (Figura 13c). Neste caso, o inconveniente é o tempo necessário para a destilação por difusão e a consequente diluição do ácido comercial, o que acarreta um consumo maior, porém ainda apresenta vantagens, frente aos custos do ácido suprapur.

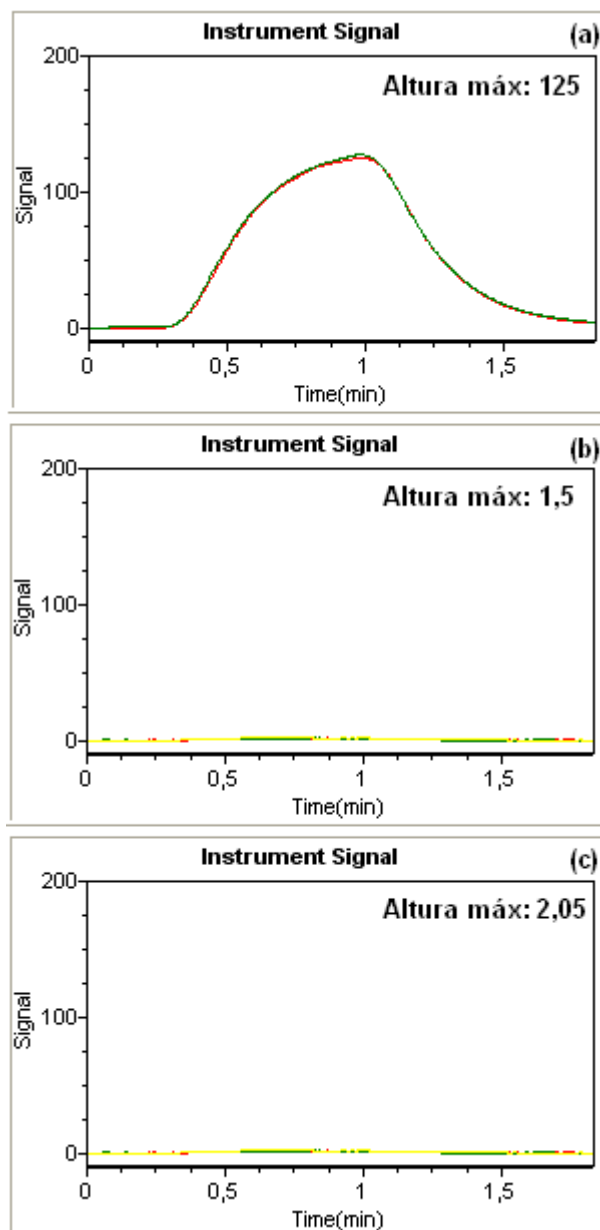


Figura 13: Sinal gráfico do HCl (a) comercial , (b) suprapur e (c) destilado.

As curvas de calibração foram feitas a partir de diluições sucessivas de uma solução padrão Merck de 1000 mg L^{-1} . Optou-se pela preparação diária dos padrões, ao invés da preservação com ácidos inorgânicos, devido ao aumento do branco provocado pelos ácidos. As curvas de calibração são construídas em unidade de concentração (ng.L^{-1}) versus altura do pico gerado pela Fluorescência do Hg presente na amostra. (Figura 14a e 14b)

O limite de detecção do método foi calculado como igual a três vezes o desvio estimado por $S_{y/x}$, e o valor em concentração foi obtido a partir da regressão linear da curva de calibração, sendo $S_{y/x} = \{\sum(y_i - y)^2 \cdot (n-2)^{-1}\}^{1/2}$ (Miller & Miller, 1993) e o valor médio alcançado na atual condição de trabalho foi de $0,10 \pm 0,05 \text{ ng L}^{-1}$.

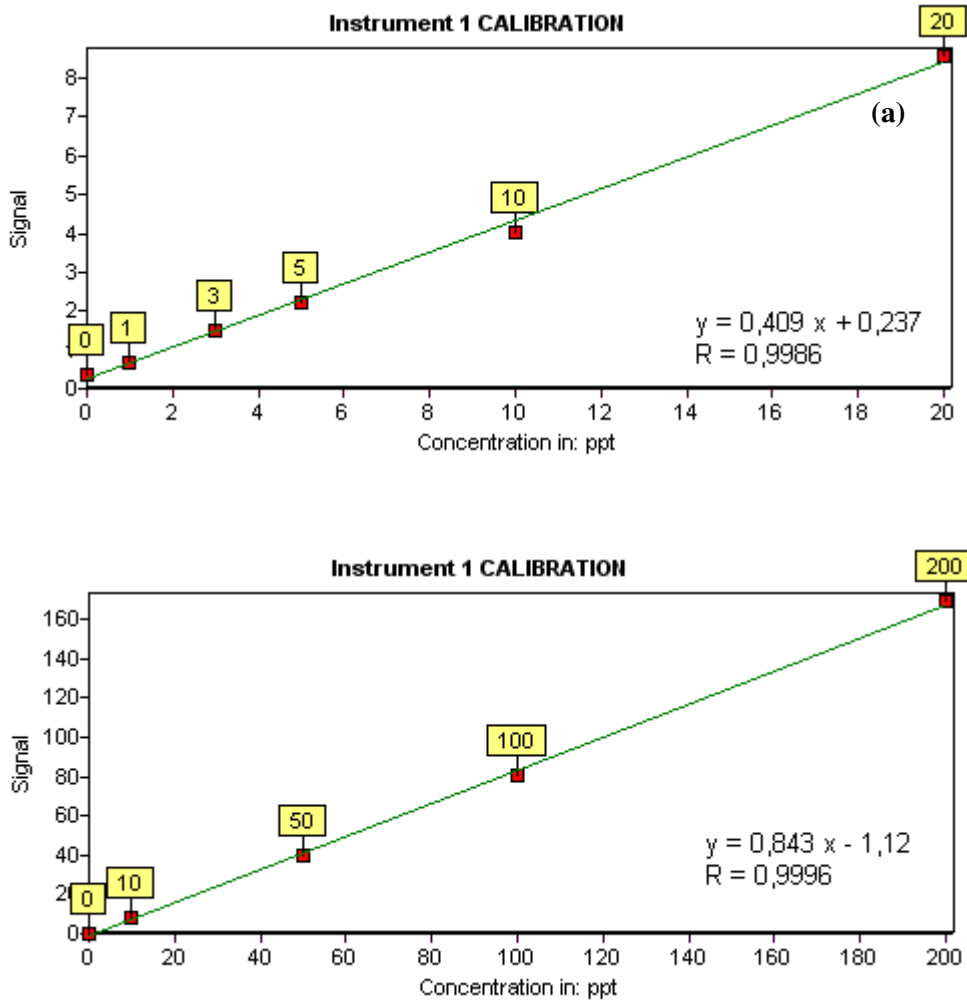


Figura 14: Exemplos de curvas de calibração nas faixas de 0 – 20 ppt (a) e de 0 – 200 ppt (b), utilizadas neste trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Pluviosidade e vazão do rio Jaguaribe

A bacia do baixo rio Jaguaribe está inserida na zona de domínio do clima semi-árido, 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).

Durante o período estudado (ano de 2009) a pluviosidade total na localidade de Fortim, foi de 1879 mm, um valor bem acima da média com chuvas ocorrendo desde Janeiro até o mês de Agosto (Figura 15) o que caracteriza o ano de 2009 como atípico. Para o período de chuva a pluviosidade média mensal foi de 378 mm e para o período considerado seco a pluviosidade média mensal foi de 46 mm.

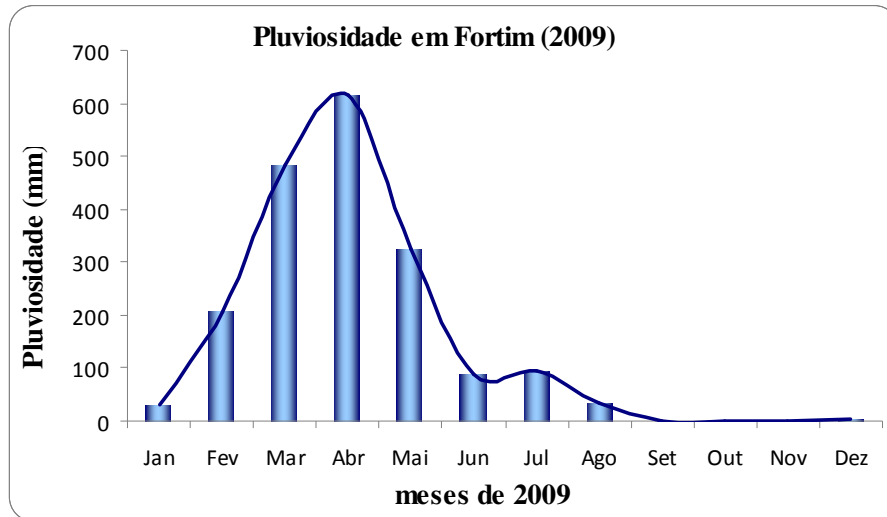


Figura 15: Pluviosidade mensal segundo a Agência Nacional de Águas ANA (2010) na estação de Fortim, no estuário do rio Jaguaribe - CE para o ano de 2009.

Durante o período de chuva (alta vazão) (Figura 16), foi observado um fluxo unidirecional estuário abaixo, onde as vazões fluviais variaram de 1108 a 1563 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, com média de 1326 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, em Aracati e de 1721 a 2664 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, com média de 2195 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, em Fortim. Para o período de seca (baixa vazão), em Aracati a variação da vazão foi entre 72 e 175 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, com média de 133 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e de -182 a -287 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ com média de -239 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ para os eventos de maré vazante e enchente, respectivamente. Entretanto, em Fortim, em eventos de maré vazante os valores variaram de 109 a 578 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, com média de 355 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto que em evento de maré enchente, a variação observada foi de -445 a -617 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, com média de -567 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figura 17).

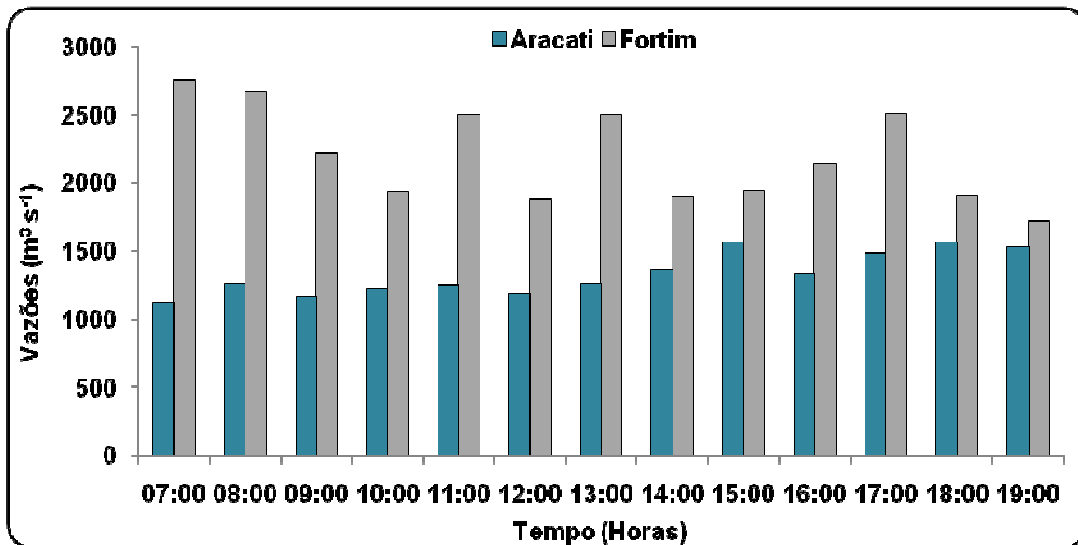


Figura 16: Vazão do rio Jaguaribe em Aracati e Fortim, para o período chuvoso ao longo de um dia de amostragem (DIAS *et al.*, 2011a; DIAS *et al.*, 2011b).

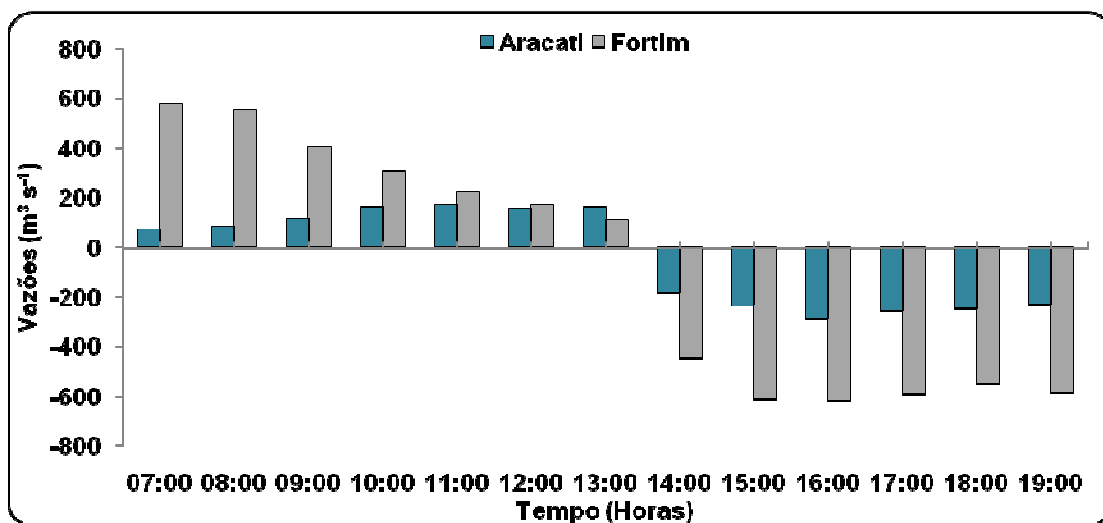


Figura 17: Vazão do rio Jaguaribe em Aracati e Fortim, para o período seco ao longo de um dia de amostragem (DIAS *et al.*, 2011a; DIAS *et al.*, 2011b).

Nota-se claramente que as maiores vazões ocorreram em Fortim junto ao mar, cerca de 10 km da foz, em comparação a Aracati, mesmo na estação chuvosa. Este perfil sugere a

grande importância do prisma de maré na vazão total do rio Jaguaribe, como observado por DIAS *et al*, (2009).

5.2 Deslocamento sazonal das massas d'água e tempo de residência.

Durante os dois períodos de amostragem pode-se observar um deslocamento da massa d'água fluvial. Para o período de maior vazão, quando o rio tem uma maior capacidade de transporte, a zona fluvial se desloca para a área da Pluma Estuarina onde ocorre a mistura das águas fluviais e marinhas (Figura 18). Enquanto no período de baixa vazão, quando a entrada da maré é quem controla a saída da água fluvial, essa zona volta para dentro do estuário na região de Fortim (Figura 19). Pode-se perceber isso através da aproximação dos traçadores de água continental e marinha Si e U respectivamente, ou seja, quando ocorre a mistura das massas de água. Essa dinâmica promove uma alteração no tempo de residência das massas d'água dentro do estuário, o que pode resultar em alteração na partição e especiação do mercúrio pois o maior tempo de residência gera uma intensificação da reatividade dos compostos químicos presentes na água. No estuário do rio Mackenzie, no ártico Canadense, que fica congelado na maior parte do ano, retendo o material continental e no verão descongela liberando um fluxo de material continental para o oceano, alterando assim o tempo de residência dessas águas no estuário, GRAYDON *et al*, (2009) mostraram variações sazonais significativas nas concentrações e na especiação de mercúrio. O termo tempo de residência no ambiente estuarino é usado para designar o tempo médio em que o material dissolvido e particulado fica retido no estuário antes de serem transportados para o oceano adjacente (GÓMEZ-GESTEIRA *et al.*, 2003).

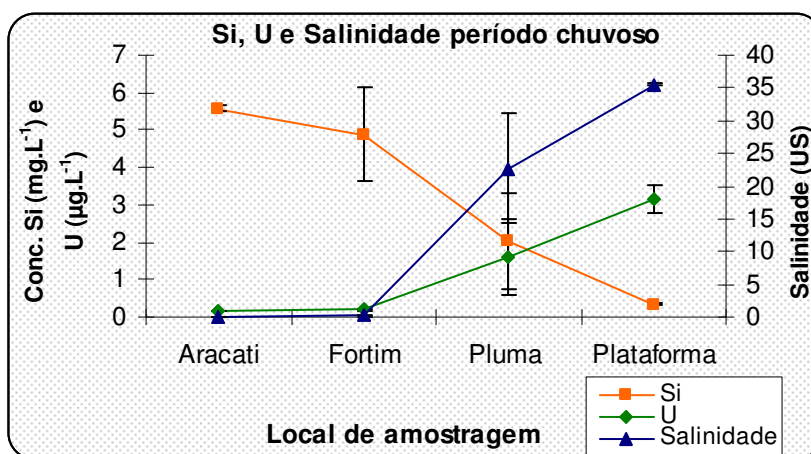


Figura 18: Variação da concentração de Si, U e salinidade ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.

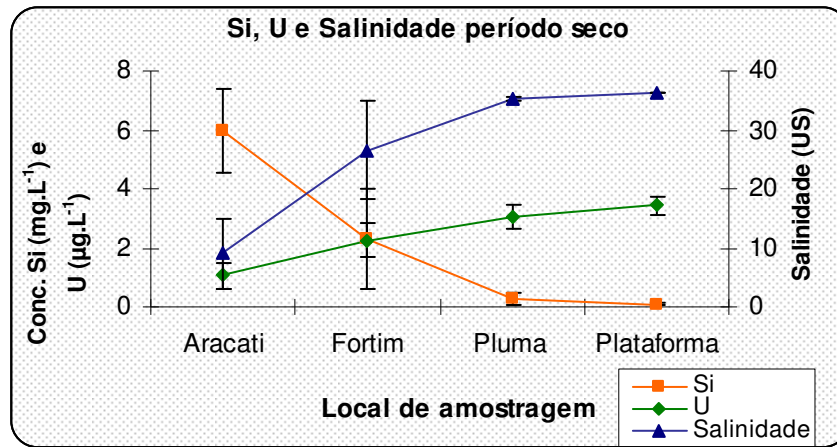


Figura 19: Variação da concentração de Si, U e salinidade ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.

5.3 Química da água

5.3.1 Salinidade

Para o período de alta vazão a salinidade em Aracati foi de 0,1 US; variou entre 0,1 e 0,2 US em Fortim, esses baixos valores são justificados pela diluição das águas marinhas pelo maior aporte das águas fluviais. Na Pluma Estuarina a variação foi de 3,0 a 28,5 US, com média de 22,7, e na Plataforma Continental foi de 35,3 a 35,6, com média de 35,5, (Figura 17). No período de baixa vazão a salinidade variou de 2,7 a 17,0, com média de 9,0, em Aracati; de 15,3 a 35,0, com média de 26,6, em Fortim, evidenciando uma forte influência das águas marinhas na dinâmica estuarina com os maiores valores ocorrendo durante a enchente da maré. Na Pluma Estuarina a variação foi de 34,0 a 35,5, com média de 35,2, e na Plataforma Continental a variação foi de 36,2 a 36,5, com média de 36,3 .

5.3.2 Temperatura

Para o período de alta vazão a temperatura variou de 29,6 a 30,1 °C, com média de 29,9°C, em Aracati; de 29,3 a 30,2°C, com média de 29,9°C, em Fortim; de 28,7 a 29,9°C, com

média de 29,4°C, na Pluma Estuarina e de 28,0 a 29,3°C, com média de 28,3°C, na Plataforma Continental (Figura 20) e no período de baixa vazão a temperatura variou de 28,2 a 29,2°C, com média de 28,7°C, em Aracati; de 27,1 a 29,1°C, com média de 28,3°C, em Fortim; de 27,5 a 28,0°C, com média de 27,7°C, na Pluma Estuarina e de 27,0 a 27,5°C, com média de 27,2°C, na Plataforma Continental (Figura 21). Este padrão de distribuição da temperatura é bastante regular e segue o ciclo radiativo anual, característico de regiões tropicais e de baixas latitudes. As maiores temperaturas foram registradas no período de maior vazão, pois está estreitamente relacionado com a menor entrada de águas marinhas, que são mais frias que as águas fluviais.

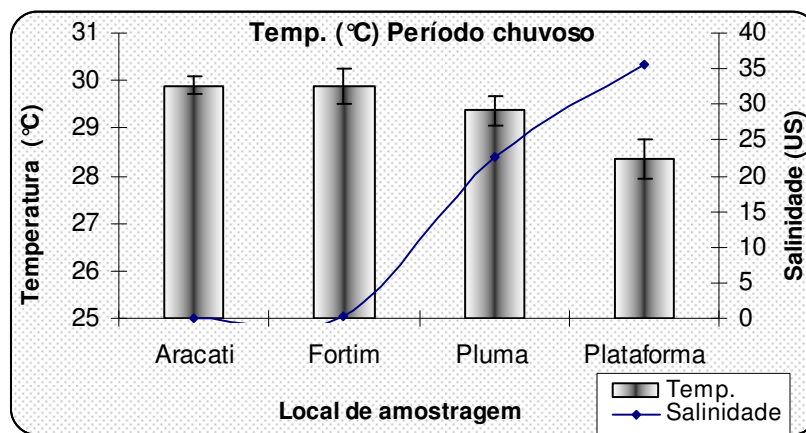


Figura 20: Variação da temperatura ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.

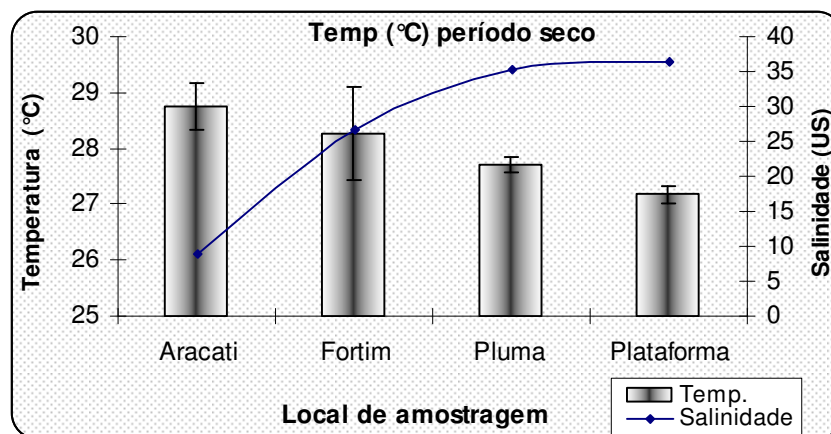


Figura 21: Variação da temperatura ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.

5.3.3 potencial hidrogeniônico (pH)

Para o período de alta vazão o pH variou de 7,0 a 8,0, com média de 7,7, em Aracati; de 7,1 a 8,0 com média de 7,7 em Fortim; de 6,0 a 8,4 com média de 7,8 na Pluma Estuarina e de 7,6 a 8,2, com média de 8,0, na Plataforma Continental (Figura 22) e no período de baixa vazão o pH variou de 7,6 a 8,0, com média de 7,8, em Aracati; de 7,6 a 8,3, com média de 8,0, em Fortim; de 8,0 a 8,2, com média de 8,1, na Pluma Estuarina e de 8,3 a 8,9, com média de 8,6, na Plataforma Continental (Figura 23).

O pH variou ao longo do gradiente fluviomarinho para os dois períodos de estudo, aumentando à medida que se aproxima do mar e sazonalmente, sendo os maiores valores observados no período de baixa vazão refletindo a influência da intrusão marinha e o balanço hídrico negativo (evaporação > precipitação) para o estuário e pluma, além da baixa capacidade de transporte do rio neste período, propiciando a diminuição da turbidez o que facilita a penetração de luz na coluna d'água e o conseqüente desenvolvimento da atividade fitoplanctônica, que conduz o aumento do pH pela assimilação do CO₂ durante o processo fotossintético (ESTEVES, 1998).

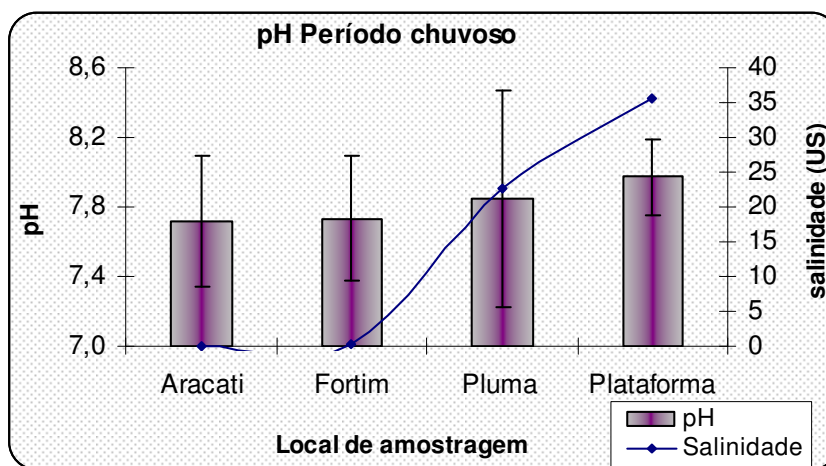


Figura 22: Variação do pH ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.

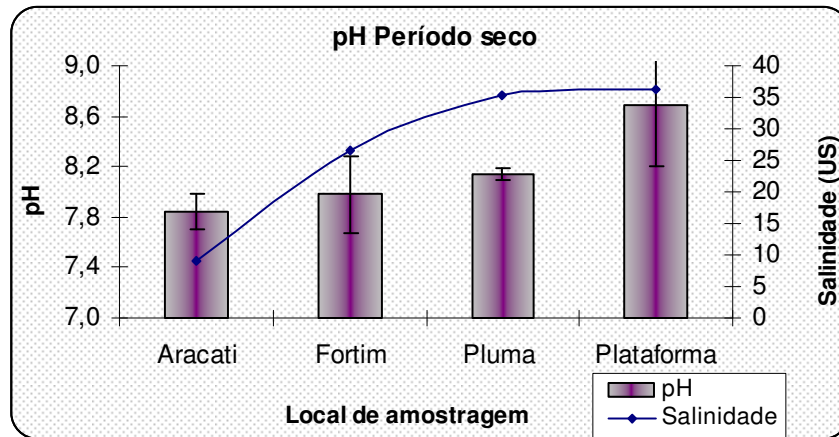


Figura 23: Variação do pH ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.

5.3.4 Oxigênio dissolvido (OD)

Os valores de OD para o período de alta vazão variaram de 6,0 a 6,3 mg.L⁻¹, com média de 6,1 mg.L⁻¹, em Aracati; de 5,8 a 6,2 mg.L⁻¹, com média de 6,0 mg.L⁻¹, em Fortim; de 5,3 a 7,5 mg.L⁻¹, com média de 6,3 mg.L⁻¹, na Pluma Estuarina e de 5,6 a 6,4 mg.L⁻¹, com média de 5,9 mg.L⁻¹, na Plataforma Continental (Figura 24) e no período de baixa vazão o OD variou de 4,6 a 6,2 mg.L⁻¹, com média de 5,3 mg.L⁻¹, em Aracati; de 4,8 a 6,5 mg.L⁻¹, com média de 5,6 mg.L⁻¹, em Fortim; de 5,4 a 6,7 mg.L⁻¹, com média de 5,9 mg.L⁻¹, na Pluma Estuarina e de 4,4 a 4,7 mg.L⁻¹, com média de 4,6 mg.L⁻¹, na Plataforma Continental (Figura 25).

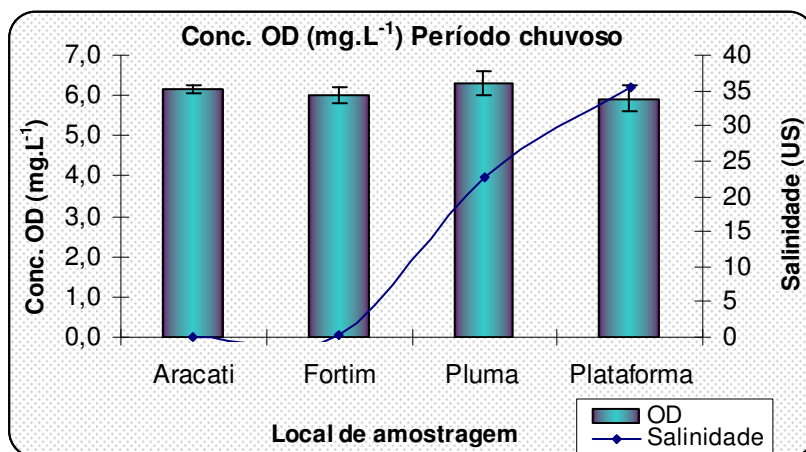


Figura 24: Variação da concentração do OD ao longo do gradiente Fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.

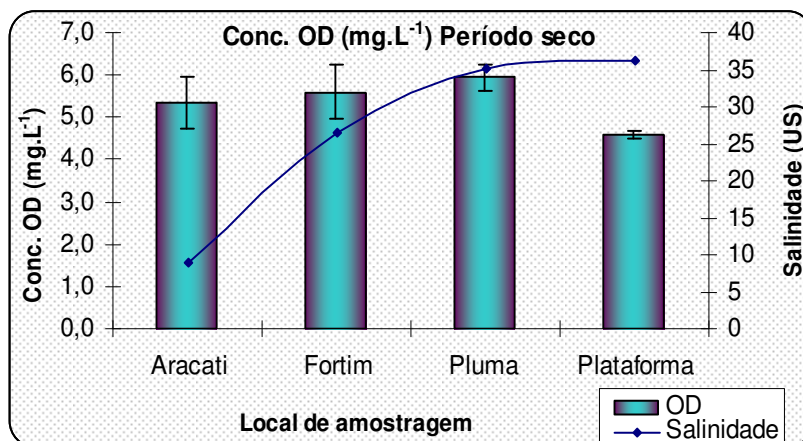


Figura 25: Variação da concentração do OD ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.

Assim como o pH, pode-se observar um aumento ao longo do gradiente do rio até a pluma estuarina, para os dois períodos de estudo, contudo uma redução da concentração de OD é observada ao chegar a Plataforma Continental, principalmente para o período de baixa vazão, sugerindo um maior consumo desse OD que pode estar refletindo reações de oxidação parcial da matéria orgânica particulada.

A variação sazonal foi contrária à variação do pH, sendo os maiores valores observados no período de alta vazão. Apesar das mais altas temperaturas da água no período chuvoso comparado ao período seco, que poderia resultar em uma menor concentração de OD, a maior velocidade de escoamento fluvial promove uma maior turbulência e melhor mistura, consequentemente uma maior captação de O₂ da atmosfera pode ter ocorrido.

5.3.5 Total de sólidos em suspensão (TSS)

Para o período de alta vazão o TSS variou de 67 a 75 mg.L⁻¹, com média de 72 mg.L⁻¹, em Aracati; de 55 a 81 mg.L⁻¹, com média de 70 mg.L⁻¹, em Fortim; de 22 a 62 mg.L⁻¹, com média de 40 mg.L⁻¹, na Pluma Estuarina e de 17 a 23 mg.L⁻¹, com média de 20 mg.L⁻¹, na Plataforma Continental (Figura 26) e no período de baixa vazão o TSS variou de 12 a 20 mg.L⁻¹, com média de 18 mg.L⁻¹, em Aracati; de 15 a 59 mg.L⁻¹, com média de 40 mg.L⁻¹, em Fortim; de 19 a 48 mg.L⁻¹, com média de 28 mg.L⁻¹, na Pluma Estuarina e de 10 a 13 mg.L⁻¹, com média de 11 mg.L⁻¹, na Plataforma Continental (Figura 27).

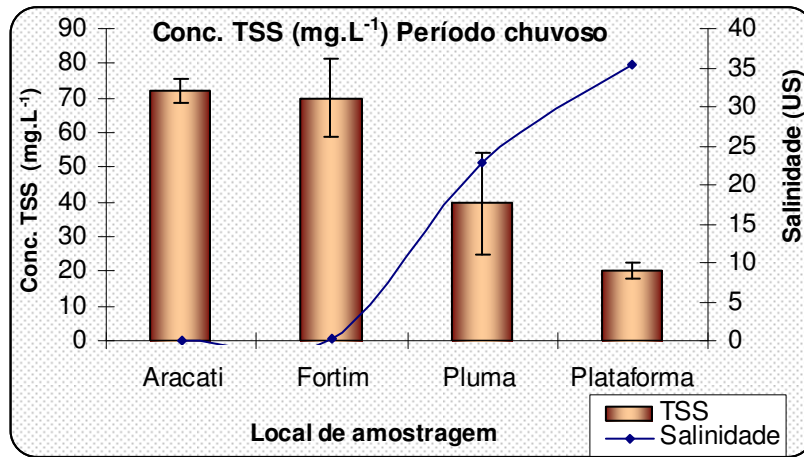


Figura 26: Variação da concentração de TSS ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.

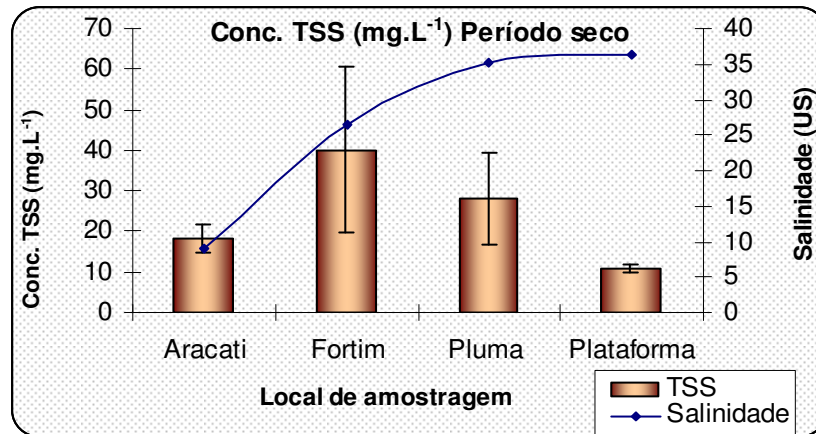


Figura 27: Variação da concentração de TSS ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.

A concentração do TSS, para o período de maior vazão, apresentou variação ao longo do gradiente fluviomarinho, diminuindo à medida que se aproxima do mar, pois ocorre uma diluição quando esse material chega à pluma estuarina em direção à Plataforma Continental. Para o período de menor vazão, a mesma tendência é observada, mas percebe-se uma alteração desse comportamento quando observamos que os valores de TSS em Fortim encontram-se maiores do que em Aracati. Neste período onde a intrusão marinha é maior, existe uma região no estuário, em Fortim, que ocorre uma maior remobilização do sedimento de fundo, com isso a formação da zona de máxima turbidez, descrita inicialmente por MARINS & DIAS (2003).

Pode-se observar também uma variação da concentração de TSS sazonal, sendo os maiores valores no período de maior vazão devido a sua maior capacidade de transporte. O TSS apresentou uma correlação positiva e significativa com a vazão ($r = 0,9227$, $n = 20$, $p < 0,01$). No período de alta vazão há um incremento no aporte de partículas de origem alóctone, principalmente transportadas pelo escoamento superficial, o que torna esta variável importante no mecanismo regulador da concentração do TSS. O aumento da vazão provoca a disponibilização de outras fontes de TSS para o canal fluvial e conseqüentemente para o oceano, devido ao aumento de erosão das margens, inundações das áreas alagáveis e a ressuspensão do sedimento de fundo, principalmente o material de baixa densidade e fino. Sua forte correlação positiva com traçadores continentais como Si ($r = 0,9152$, $n = 32$, $p < 0,01$) (Figura 28) e Ba ($r = 0,9008$, $n = 32$, $p < 0,01$) (Figura 29) para o período de alta vazão, reforçam que o TSS é, majoritariamente de origem continental.

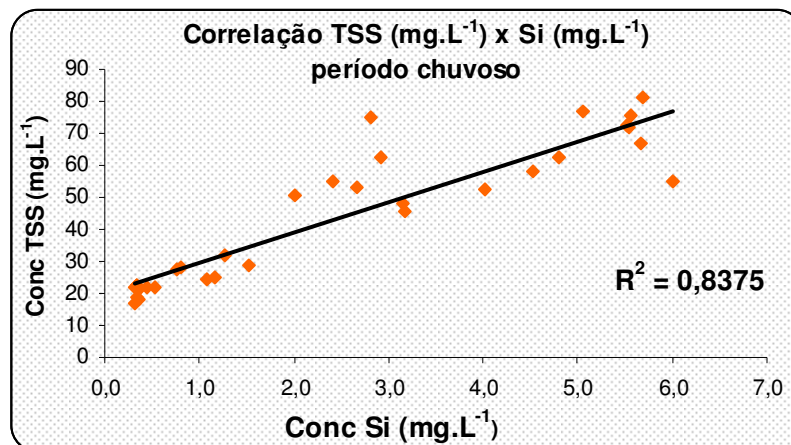


Figura 28: Correlação entre a concentração de TSS e concentração de Si ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.

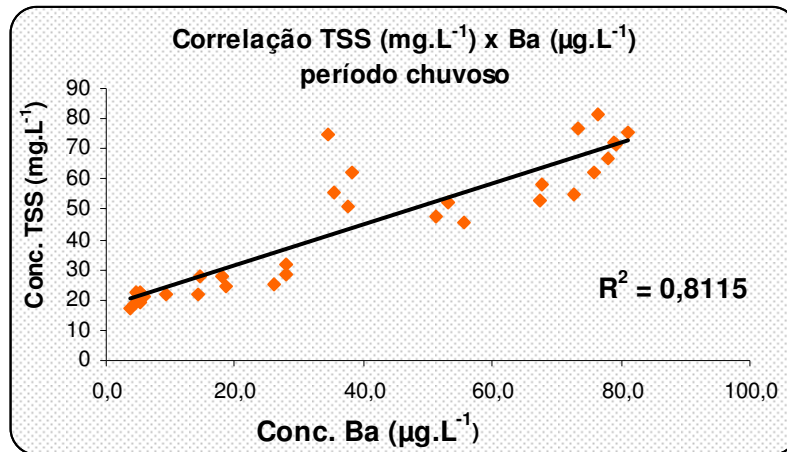


Figura 29: Correlação entre a concentração de TSS e concentração de Ba ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.

5.4 Traçadores geoquímicos

5.4.1 Traçadores continentais: Silício (Si) e Bário (Ba)

Nesse estudo foram medidos os traçadores continentais silício (Si) e bário (Ba) e o traçador marinho urânio (U), para verificar as relações entre as variáveis medidas e suas possíveis origens ao longo do gradiente de salinidade. Si e Ba apresentaram uma correlação inversa com a salinidade ($r = -0,8802$, $n = 32$, $p < 0,01$ (Figura 30) (Si) e $r = -0,8416$, $n = 32$, $p < 0,01$ (Figura 31) (Ba) para o período de alta vazão e ($r = -0,9916$, $n = 32$, $p < 0,01$ (Figura 32) (Si) e $r = -0,9608$, $n = 32$, $p < 0,01$ (Figura 33) (Ba) para o período de baixa vazão.

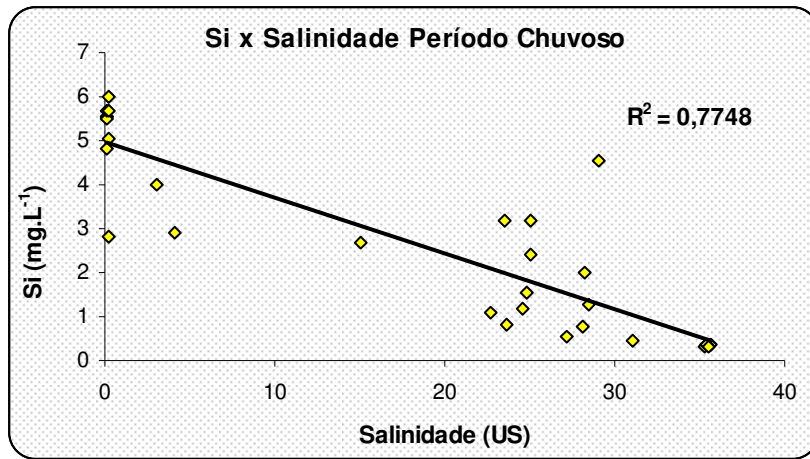


Figura 30: Correlação entre a concentração de Si e a Salinidade ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.

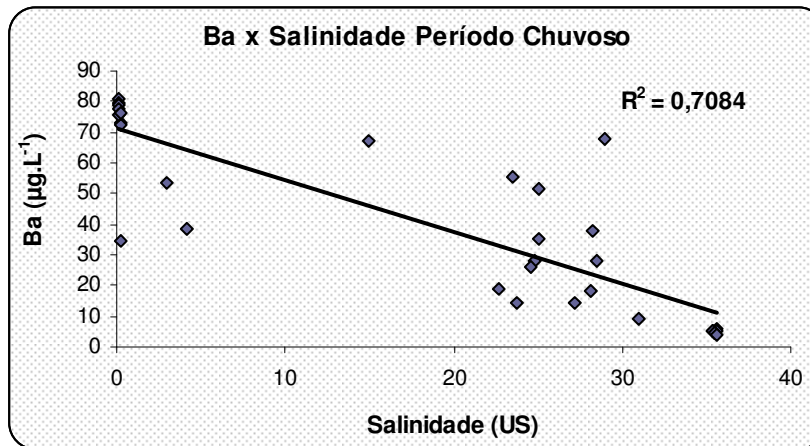


Figura 31: Correlação entre a concentração de Ba e a Salinidade ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.

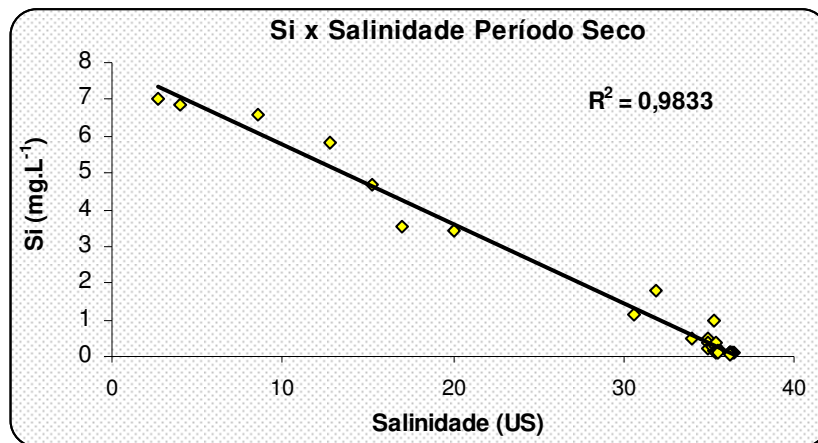


Figura 32: Correlação entre a concentração de Si e a Salinidade ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.

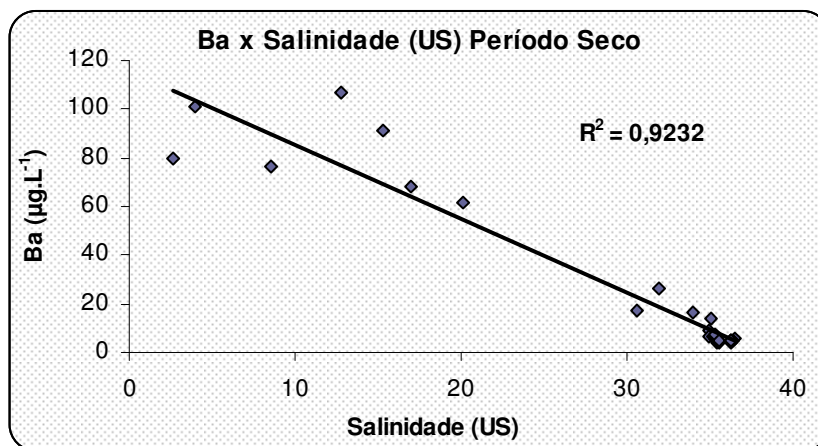


Figura 33: Correlação entre a concentração de Ba e a Salinidade ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.

Os valores de Si para o período de alta vazão variaram de 5,5 a 5,7 mg.L⁻¹, com média de 5,6 mg.L⁻¹, em Aracati; de 2,8 a 6,0 mg.L⁻¹, com média de 4,9 mg.L⁻¹, em Fortim; de 0,4 a 4,5 mg.L⁻¹, com média de 2,0 mg.L⁻¹, na Pluma Estuarina e de 0,31 a 0,37 mg.L⁻¹, com média de 0,34 mg.L⁻¹, na Plataforma Continental (Figura 34) e no período de baixa vazão o Si variou de 3,5 a 7,0 mg.L⁻¹, com média de 5,9 mg.L⁻¹, em Aracati; de 0,5 a 4,7 mg.L⁻¹, com média de 2,3 mg.L⁻¹, em Fortim; de 0,1 a 1,0 mg.L⁻¹, com média de 0,3 mg.L⁻¹, na Pluma Estuarina e de 0,08 a 0,12 mg.L⁻¹, com média de 0,10 mg.L⁻¹, na Plataforma Continental (Figura 35).

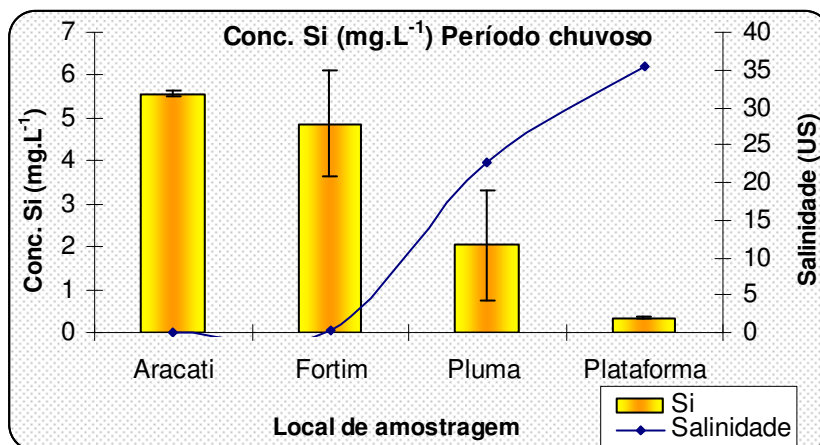


Figura 34: Variação da concentração de Si ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.

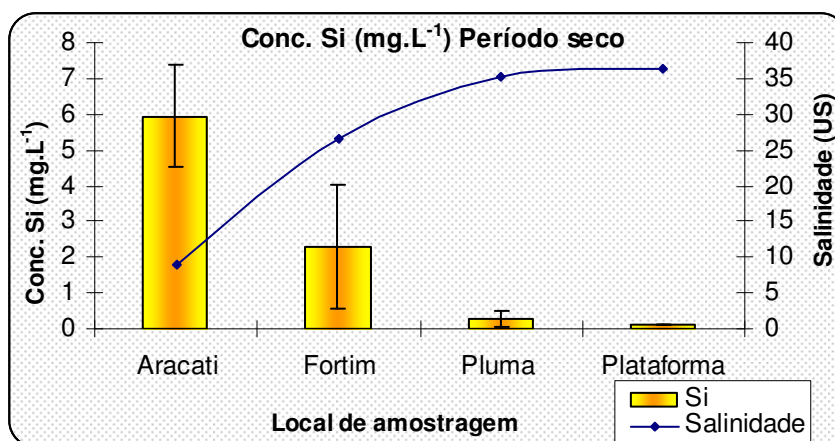


Figura 35: Variação da concentração de Si ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.

Para o período de alta vazão o Ba variou de 78 a 81 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com média de 79 $\mu\text{g.L}^{-1}$, em Aracati; de 35 a 77 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com média de 66 $\mu\text{g.L}^{-1}$, em Fortim; de 9 a 68 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com média de 35 $\mu\text{g.L}^{-1}$, na Pluma Estuarina e de 4 a 6 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com média de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, na Plataforma Continental (Figura 36) e no período de baixa vazão o Ba variou de 68 a 107 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com média de 86 $\mu\text{g.L}^{-1}$, em Aracati; de 14 a 91 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com média de 42 $\mu\text{g.L}^{-1}$, em Fortim; de 4 a 17 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com média de 7 $\mu\text{g.L}^{-1}$, na Pluma Estuarina e de 4 a 6 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com média de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, na Plataforma Continental (Figura 37).

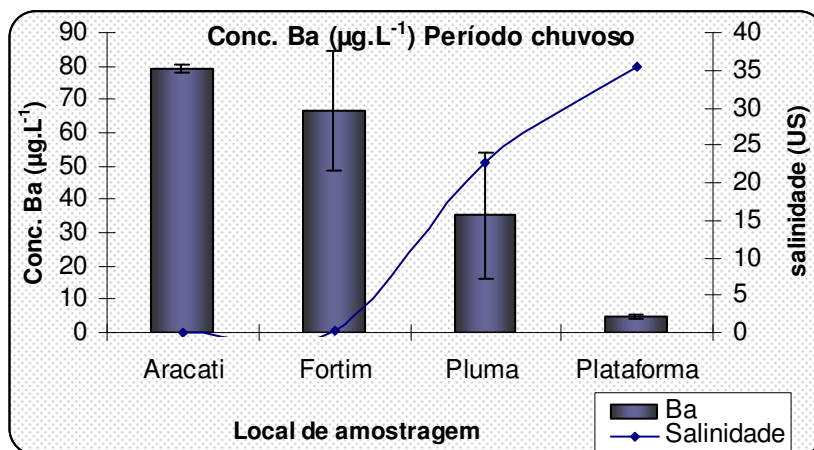


Figura 36: Variação da concentração de Ba ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.

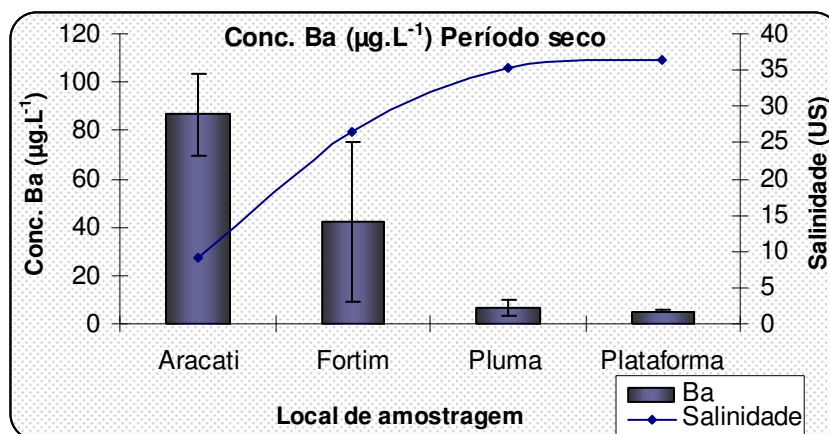


Figura 37: Variação da concentração de Ba ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.

Tanto o Si como Ba apresentaram um comportamento conservativo, porém decrescente de suas concentrações ao longo do gradiente de salinidade para os dois períodos de amostragem, pois ocorre uma diluição fluvial pela água marinha. No entanto, para o período de maior pluviosidade as concentrações médias foram significativamente maiores do que no período seco, sugerindo que a entrada desses elementos para o estuário é de origem continental e que podem ser utilizados como eficientes traçadores para a região estudada.

O Si entra em grande quantidade nos sistemas costeiros, devido à sua presença abundante na crosta terrestre (SiAl), sendo lixiviado para os sistemas estuarinos em alta

concentração, permitindo que ele atue como um marcador da influência dos aportes terrestres, traçando massas junto à salinidade e do espalhamento de plumas nos sistemas costeiros (BRAGA *et al*, 2008).

O Ba é um elemento relativamente abundante encontrado combinado com outros elementos no solo, rochas e minerais. Pode ser transportado para as águas superficiais por lixiviação e erosão das rochas sedimentares. O Ba solúvel e o Ba agregado às partículas em suspensão podem ser transportados nos rios por grandes distâncias, dependendo do fluxo destes rios e das taxas de sedimentação. Na ausência de qualquer mecanismo possível de remoção, o tempo de residência do bário em sistemas aquáticos deve ser de algumas centenas de anos (WOLGEMUTH & BROCKER, 1970).

5.4.2 Traçador marinho: Urânio (U)

A concentração de U para o período de alta vazão foi de $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ tanto em Aracati como em Fortim; na Pluma Estuarina variou de $0,2$ a $3,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, com média de $1,6 \mu\text{g.L}^{-1}$, e na Plataforma Continental variou $2,6$ a $3,5 \mu\text{g.L}^{-1}$, com média de $3,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Figura 38). Para o período de baixa vazão o U variou de $0,6$ a $1,7 \mu\text{g.L}^{-1}$, com média de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, em Aracati; de $1,7$ a $3,2 \mu\text{g.L}^{-1}$, com média de $2,3 \mu\text{g.L}^{-1}$, em Fortim; de $2,3$ a $3,8 \mu\text{g.L}^{-1}$, com média de $3,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, na Pluma Estuarina e de $3,1$ a $3,8 \mu\text{g.L}^{-1}$, com média de $3,4 \mu\text{g.L}^{-1}$, na Plataforma Continental (Figura 39).

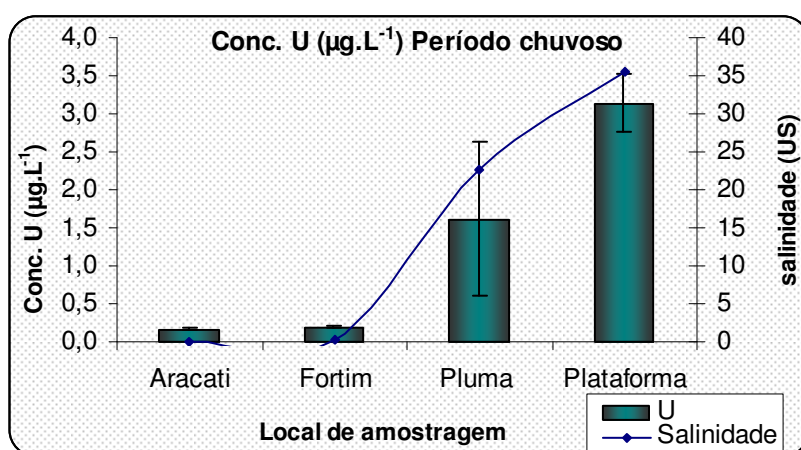


Figura 38: Variação da concentração de U ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.

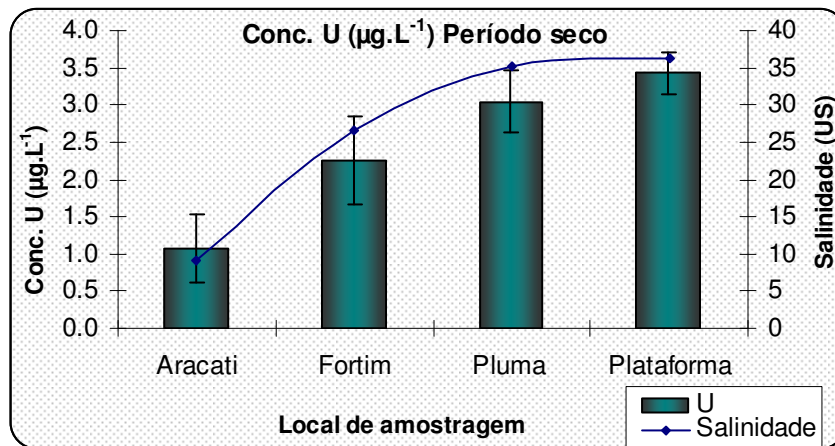


Figura 39: Variação da concentração de U ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.

Contrário ao comportamento das concentrações do Si e do Ba, a concentração de U apresentou um comportamento crescente ao longo do gradiente de salinidade para os dois períodos de amostragem com uma correlação direta com a salinidade tanto para o período de alta vazão como de baixa vazão ($r = 0,8714$, $n = 32$, $p < 0,01$ (Figura 40) e $r = 0,9050$, $n = 32$, $p < 0,01$ (Figura 41) respectivamente). Ficando muito evidente que a entrada de U para o estuário é de origem oceânica, caracterizando o U como um bom traçador de águas marinhas. O U é um elemento comum na água do mar estando presente em concentrações da ordem de $3,4 \pm 0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ e é distribuído de maneira uniforme em todos os oceanos do mundo (ARMID, 2007).

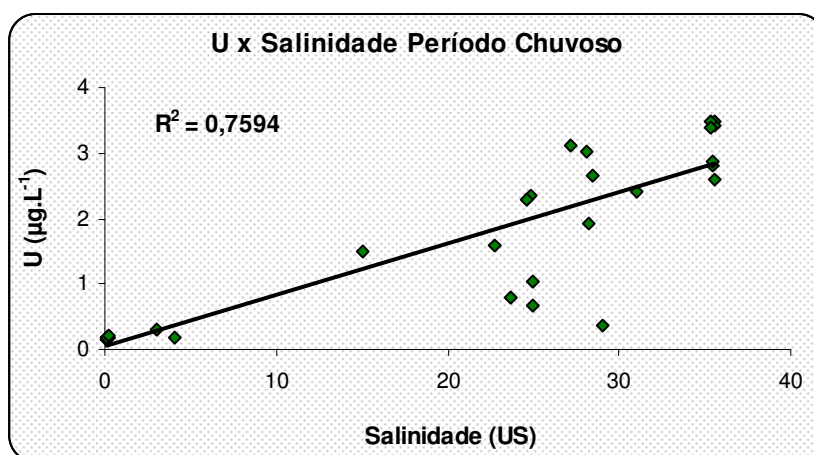


Figura 40: Correlação entre a concentração de U e a Salinidade ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.

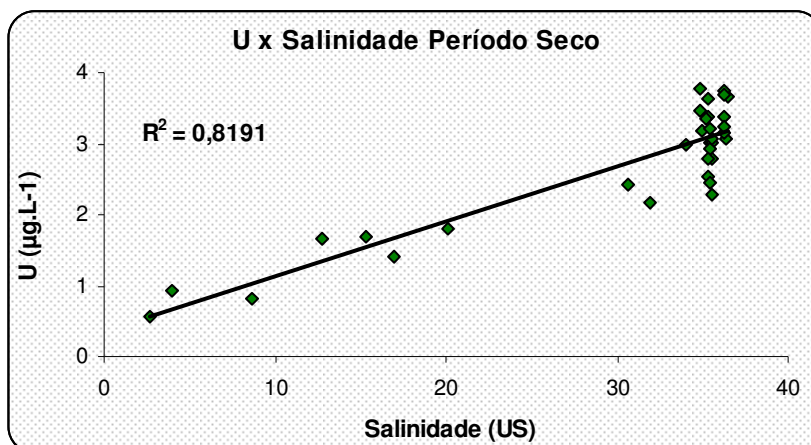


Figura 41: Correlação entre a concentração de U e a Salinidade ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.

5.5 Carbono dissolvido

5.5.1 Carbono orgânico dissolvido (COD)

Os valores de COD para o período de alta vazão variaram de 9,3 a 12,4 mg.L⁻¹, com média de 11,5 mg.L⁻¹, em Aracati; de 11,6 a 12,2 mg.L⁻¹, com média de 11,9 mg.L⁻¹, em Fortim; de 1,7 a 10,4 mg.L⁻¹, com média de 5,5 mg.L⁻¹, na Pluma Estuarina e de 3,1 a 3,7 mg.L⁻¹, com média de 3,3 mg.L⁻¹, na Plataforma Continental (Figura 42) e no período de baixa vazão o COD variou de 6,9 a 22,4 mg.L⁻¹, com média de 11,7 mg.L⁻¹, em Aracati; de 5,8 a 9,6 mg.L⁻¹, com média de 7,0 mg.L⁻¹, em Fortim; de 0,4 a 6,9 mg.L⁻¹, com média de 3,5 mg.L⁻¹, na Pluma Estuarina e de 3,1 a 4,9 mg.L⁻¹, com média de 4,2 mg.L⁻¹, na Plataforma Continental (Figura 43).

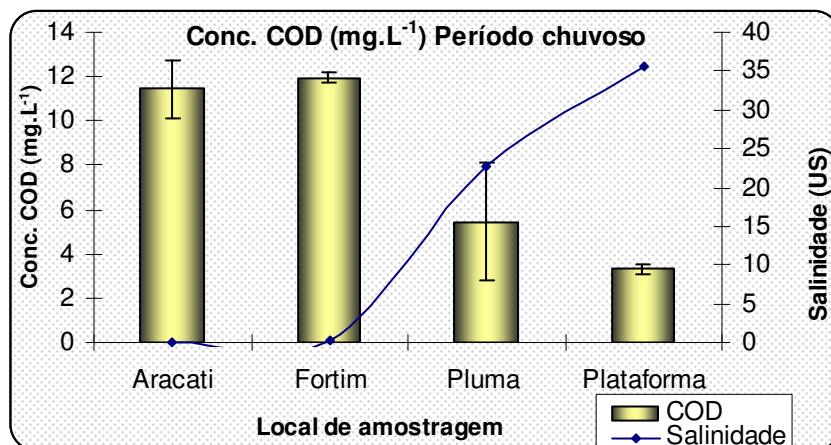


Figura 42: Variação da concentração de COD ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.

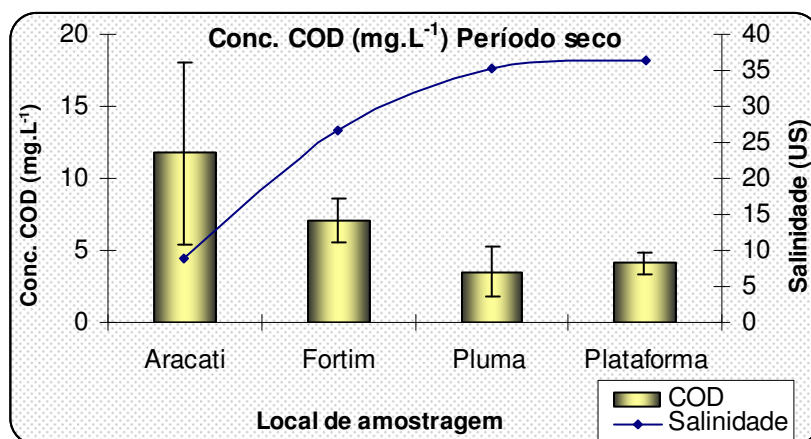


Figura 43: Variação da concentração de COD ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.

O comportamento do COD foi semelhante ao comportamento dos traçadores geoquímicos Si e do Ba, diminuindo à medida que se aproxima da plataforma continental para os dois períodos de amostragem. Para o período de maior vazão as concentrações foram mais elevadas do que no período de menor vazão, conforme descrito por CARNEIRO (1998). Indicando que o aporte de COD é majoritariamente de origem continental. O comportamento conservativo, com um decréscimo linear do COD em função da salinidade é considerado padrão para o carbono, não só devido à diluição pelas águas marinhas, mas também pela possível floculação induzida pelo aumento da salinidade (CHEN *et al.*, 2004).

As concentrações observadas estão inseridas na faixa atribuída aos rios tropicais segundo MEYBECK (1982), esta faixa situa-se entre 2,0 e 15,0 mg.L⁻¹. De acordo com WE, (2007) a faixa global de concentração de COD para rios naturais é de 2,0 a 25,0 mg.L⁻¹. MARINS et al, (2002) reportou para os rios Ceará-CE e Pacotí-CE, uma variação na concentração de COD de 3,5 a 8,3 mg.L⁻¹ e de 2,4 a 10,2 mg.L⁻¹ respectivamente. KOCMAN et al, (2010) encontrou uma variação de 1,1 a 22,0 mg.L⁻¹ no rio Idrijca na Eslovênia, um rio considerado como contaminado e PECKENHAM et al, (2002) encontrou uma média de COD de 6,6 mg.L⁻¹ para 58 rios do Maine nos EUA.

O COD apresentou uma correlação positiva significativa com os traçadores continentais Si ($r = 0,9619$, $n = 32$, $p < 0,01$) (Figura 44) e Ba ($r = 0,8738$, $n = 32$, $p < 0,01$) (Figura 45) para o período chuvoso assim como também para o período seco: Si ($r = 0,7388$, $n = 32$, $p < 0,01$) (Figura 46) e Ba ($r = 0,6976$, $n = 32$, $p < 0,01$) (Figura 47) indicando sua origem continental.

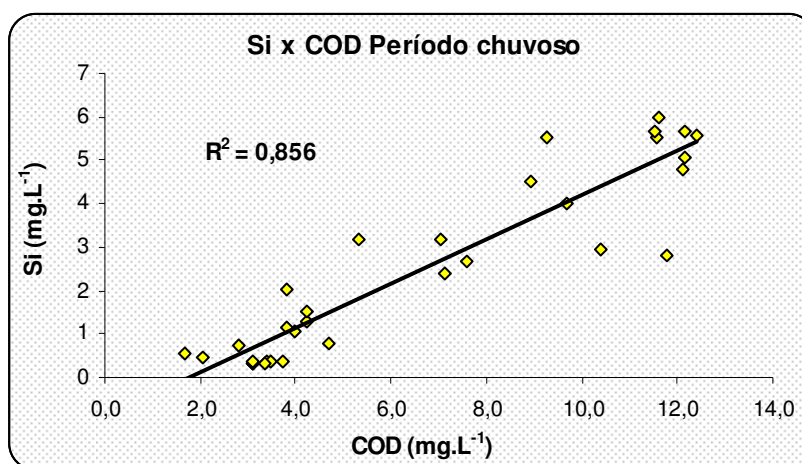


Figura 44: Correlação entre a concentração de Si e COD ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.

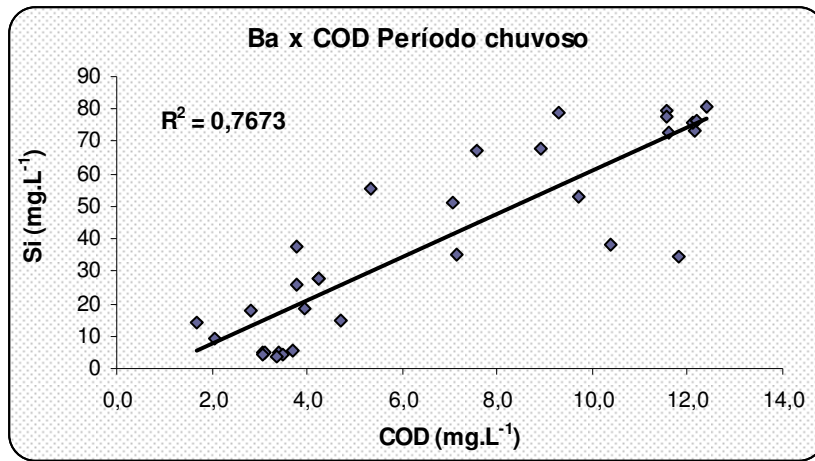


Figura 45: Correlação entre a concentração de Ba e COD ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.

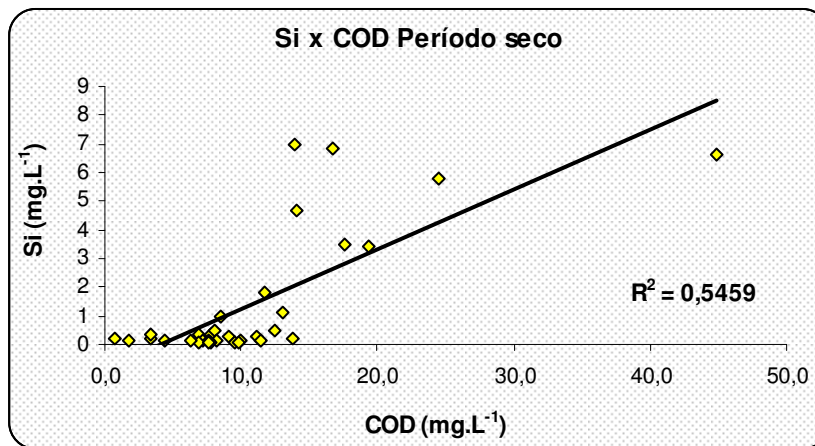


Figura 46: Correlação entre a concentração de Si e COD ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.

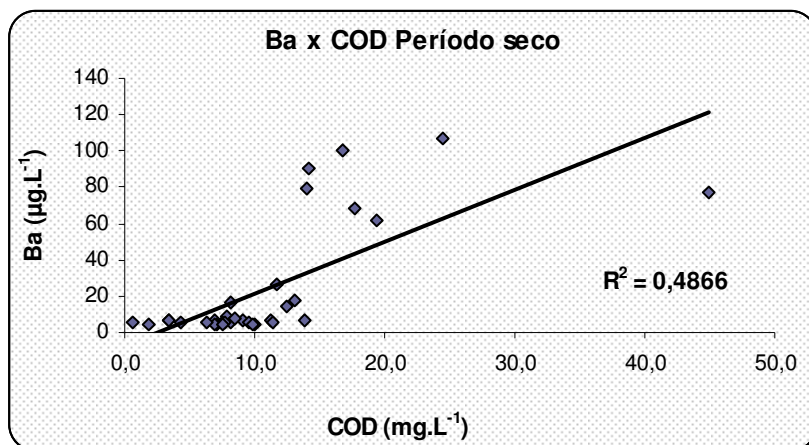


Figura 47: Correlação entre a concentração de Ba e COD ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.

No período seco podemos observar um pequeno aumento da concentração de COD na Plataforma Continental em relação à Pluma Estuarina (Figura 43), contrariando a sua tendência de redução, esse comportamento pode estar associado às concentrações de OD, medidas na Plataforma para este período (média de $4,6 \text{ mg.L}^{-1}$) e os valores de pH que foram de 8,7 em média. Essa redução do OD e aumento do pH podem estar refletindo reações de decomposição parcial da matéria orgânica particulada, gerando um aumento do COD. Processos de desorção também são passíveis de liberação de COD para a coluna d'água, principalmente se o ambiente em questão sofrer oscilações nas concentrações de oxigênio presentes no meio. (RAYMOND & BAUER 2000)

5.5.2 Carbono inorgânico dissolvido (CID)

Para o CID, no período de alta vazão a concentração variou de $0,3$ a $5,8 \text{ mg.L}^{-1}$, com média de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$, em Aracati; de $3,2$ a $9,1 \text{ mg.L}^{-1}$, com média de $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$, em Fortim; de $2,5$ a $16,0 \text{ mg.L}^{-1}$, com média de $11,0 \text{ mg.L}^{-1}$, na Pluma Estuarina e de $5,6$ a $20,0 \text{ mg.L}^{-1}$, com média de $13,2 \text{ mg.L}^{-1}$, na Plataforma Continental (Figura 48) e no período de baixa vazão o CID variou de $15,0$ a $37,5 \text{ mg.L}^{-1}$, com média de $23,5 \text{ mg.L}^{-1}$, em Aracati; de $17,9$ a $22,4 \text{ mg.L}^{-1}$, com média de $19,2 \text{ mg.L}^{-1}$, em Fortim; de $10,0$ a $21,9 \text{ mg.L}^{-1}$, com média de $15,1 \text{ mg.L}^{-1}$, na Pluma Estuarina e de $12,9$ a $17,3 \text{ mg.L}^{-1}$, com média de $15,3 \text{ mg.L}^{-1}$, na Plataforma Continental (Figura 49).

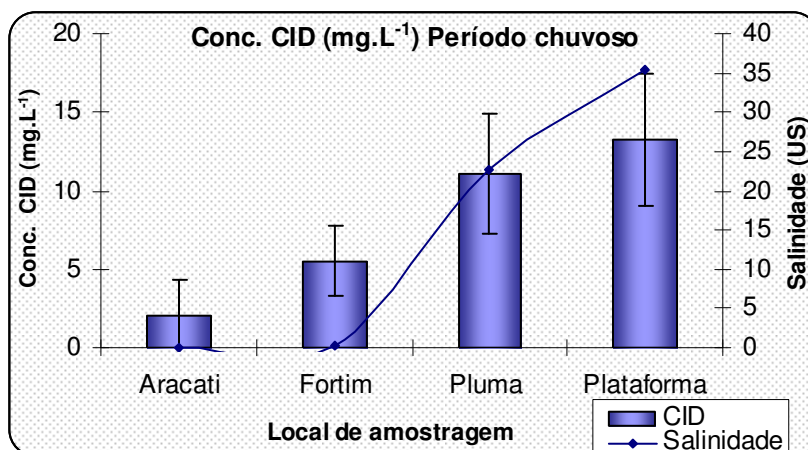


Figura 48: Variação da concentração de CID ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.

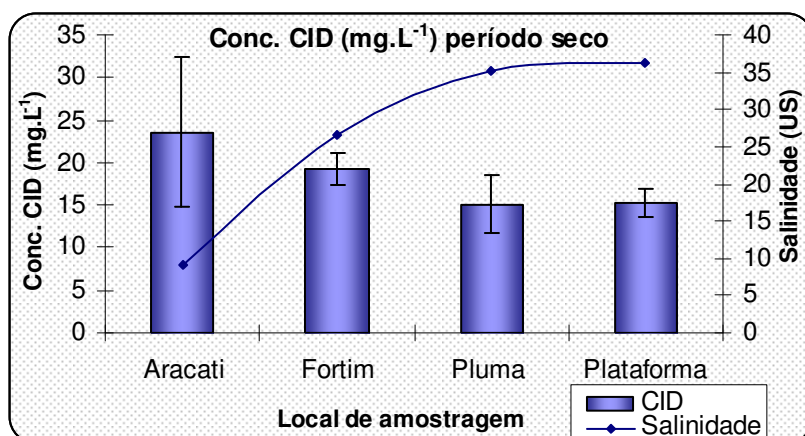


Figura 49: Variação da concentração de CID ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.

O CID, para o período de maior vazão, apresentou um comportamento análogo ao traçador marinho U ($r = 0,7402$, $n = 32$, $p < 0,01$) (Figura 50), crescente ao longo do gradiente de salinidade, sugerindo que a entrada de CID para o estuário e rio se deve principalmente ao aporte de água marinha. Para o período de baixa vazão tem-se um aumento de CID em Aracati e em Fortim em relação à pluma estuarina e plataforma continental, esse aumento pode estar refletindo o balanço hídrico negativo (evaporação > precipitação) para o estuário e rio, que promovem uma maior concentração.

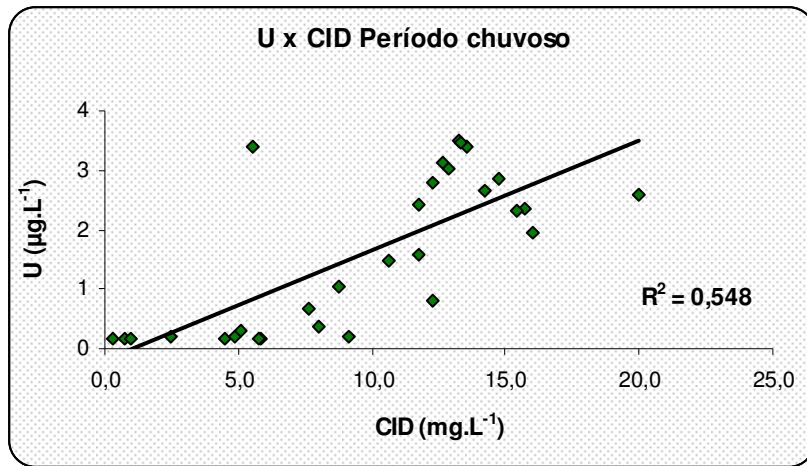


Figura 50: Correlação entre a concentração de U e CID ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE.

5.5.3 Carbono total dissolvido (CDT)

A concentração de CDT para o período de alta vazão variou de 9,6 a 18,2 mg.L⁻¹, com média de 13,5 mg.L⁻¹, em Aracati; de 15,0 a 21,3 mg.L⁻¹, com média de 17,5 mg.L⁻¹, em Fortim; de 12,9 a 19,8 mg.L⁻¹, com média de 16,6 mg.L⁻¹, na Pluma Estuarina e de 9,0 a 23,4 mg.L⁻¹, com média de 16,5 mg.L⁻¹, na Plataforma Continental (Figura 51) e no período de baixa vazão o CDT variou de 21,9 a 59,9 mg.L⁻¹, com média de 35,3 mg.L⁻¹, em Aracati; de 24,0 a 42,0 mg.L⁻¹, com média de 26,3 mg.L⁻¹, em Fortim; de 10,8 a 28,8 mg.L⁻¹, com média de 18,6 mg.L⁻¹, na Pluma Estuarina e de 16,4 a 22,2 mg.L⁻¹, com média de 19,4 mg.L⁻¹, na Plataforma Continental (Figura 52).

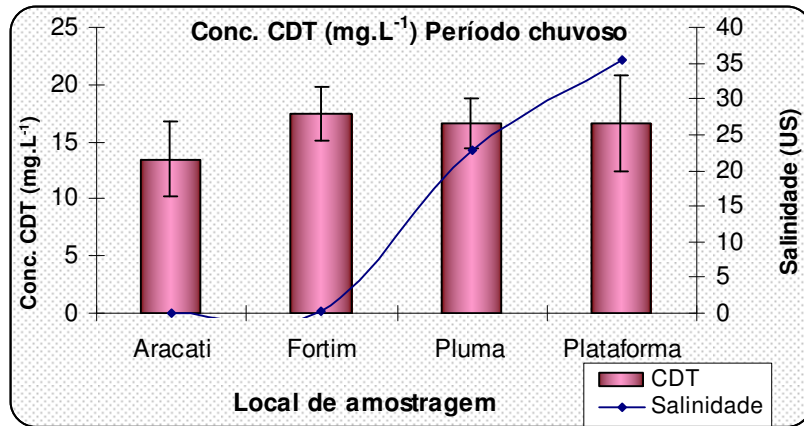


Figura 51: Variação da concentração de CDT ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.

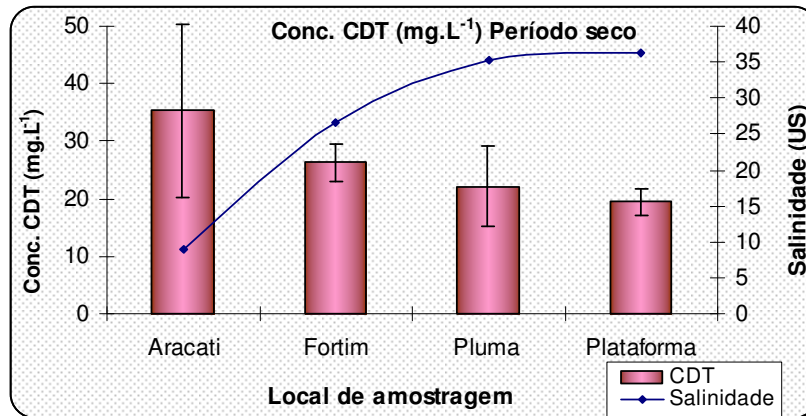


Figura 52: Variação da concentração de CDT ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.

Para o período de maior vazão, a concentração de CDT ao longo do gradiente fluviomarinho, de forma geral não variou, ocorrendo uma troca da origem do carbono. Em Aracati e Fortim há uma maior contribuição fluvial, ou seja de COD, enquanto na Pluma Estuarina e na Plataforma Continental a maior contribuição é marinha, ou seja de CID. Para o período de menor vazão, com balanço hídrico negativo, tem-se uma maior concentração de CDT em Aracati e Fortim, pois o material fluvial está ficando restrito no rio, com saída controlada apenas pela entrada e saída da maré.

5.6 Mercúrio.

5.6.1 Mercúrio dissolvido (Hg-D)

Para o período de alta vazão o Hg-D foi detectável apenas para Aracati que variou de 8,4 a 11,9 ng.L^{-1} , com média de 10,1 ng.L^{-1} e para a Pluma Estuarina que variou de 0,9 a 10,7 ng.L^{-1} , com média de 5,6 ng.L^{-1} . Para Fortim e a Plataforma Continental os valores foram menores que o limite de detecção do método ($\text{L.D} = 0,10 \text{ ng.L}^{-1}$) (Figura 53). No período de baixa vazão o Hg-D variou de 1,2 a 6,7 ng.L^{-1} , com média de 3,4 ng.L^{-1} , em Aracati; de 1,7 a 4,6 ng.L^{-1} , com média de 2,6 ng.L^{-1} , em Fortim; de 0,13 a 2,20 ng.L^{-1} , com média de 0,70 ng.L^{-1} , na Pluma Estuarina e de 1,1 a 5,0 ng.L^{-1} , com média de 2,9 ng.L^{-1} , na Plataforma Continental (Figura 54).

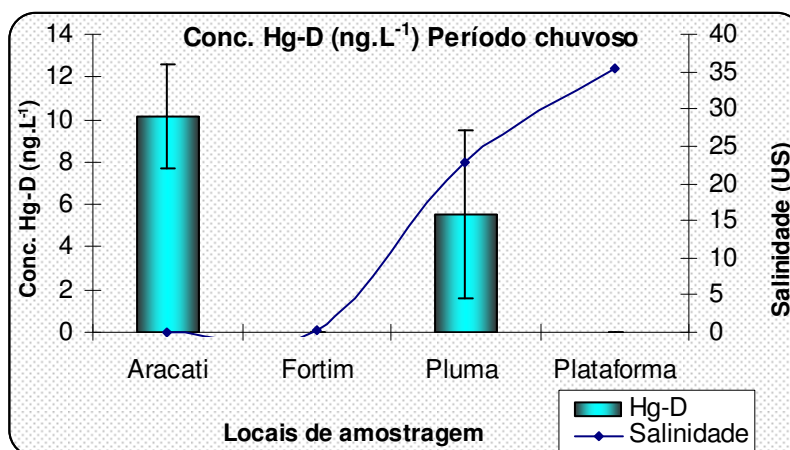


Figura 53: Variação da concentração de Hg-D ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe – CE. (concentração de Hg-D em Fortim e na Plataforma foi <L.D).

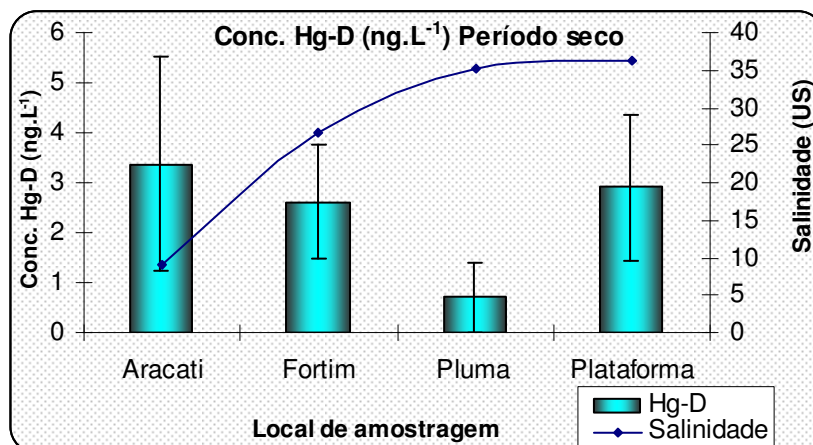


Figura 54: Variação da concentração de Hg-D ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.

Na fase dissolvida o mercúrio pode ocorrer sob a forma de muitas espécies: mercúrio elementar (Hg^0), encontrado principalmente na superfície, iônico (Hg^{2+}), em uma série de compostos orgânicos - principalmente metilmercúrio (CH_3Hg^+) ou dimetil-mercúrio ($(CH_3)_2Hg$) (MATILAINEN & VERTA, 1995).

Apesar das concentrações do Hg-D em Fortim e na Plataforma Continental serem menores que o Limite de Detecção ($0,10 \pm 0,05 \text{ ng.L}^{-1}$), ao observar a Figura 53 percebe-se uma tendência decrescente dessa forma de Hg ao longo do gradiente fluviomarinho, para o período de alta vazão corroborando com resultados de STORDAL *et al.* (1996) que mostra que na Baía de Galveston no Texas, as concentrações de Hg filtrado diminuíram com o aumento da salinidade em função da diluição com água do mar, o mesmo foi observado por GRAYDON *et al.* (2009) no rio Mackenzie no Canadá. Para o período de baixa vazão uma tendência decrescente também é observada, mas com um aumento na Plataforma Continental (Figura 54). Esses gráficos nos possibilitam sugerir que o aporte de Hg-D para o oceano é de origem continental para os dois períodos de amostragem, porém só foi possível verificar uma correlação estatística significativa entre o Hg-D e os traçadores continentais Si e Ba, ($r = 0,6642$, $n = 20$, $p < 0,01$ (Figura 55); $r = 0,6115$, $n = 20$, $p < 0,01$ (Figura 56), respectivamente) para o período de baixa vazão, levando em consideração o gradiente até a pluma estuarina já que na Plataforma Continental é visível um aumento do Hg-D. No período de alta vazão a quantidade de dados não é suficiente para se estabelecer uma correlação.

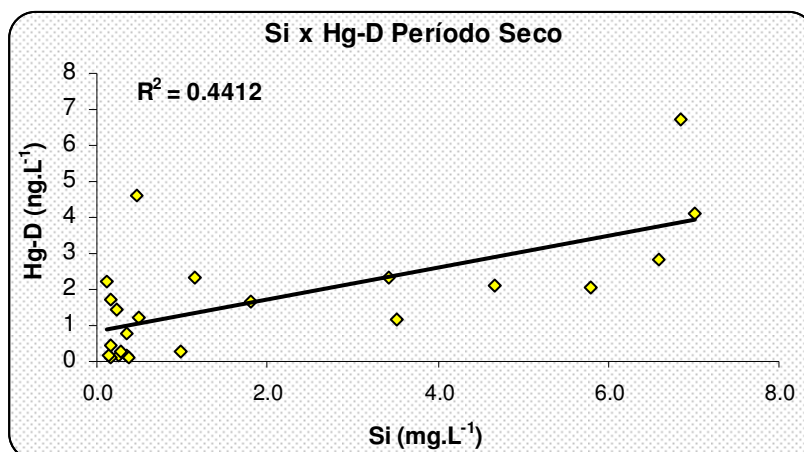


Figura 55: Correlação entre a concentração de Si e Hg-D ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.

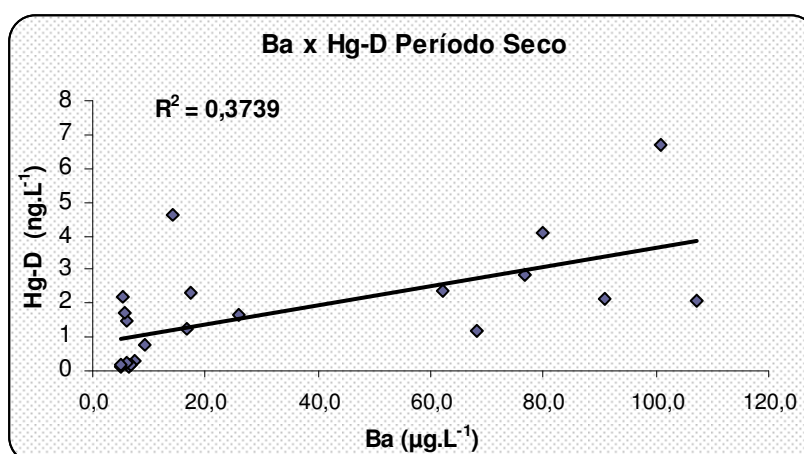


Figura 56: Correlação entre a concentração de Ba e Hg-D ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.

No período de baixa vazão esse aumento do Hg-D na Plataforma Continental, contrariando a tendência verificada, pode está associado ao aumento de COD, aumento de pH e redução de OD, ou seja, a possível ocorrência de reações de decomposição parcial da matéria orgânica particulada, liberando COD e consequentemente Hg-D para o meio.

O exercício de modelagem de GUENTZEL *et al* (1996) mostra que a especiação de Hg inorgânico e a sua predominância na forma coloidal em águas estuarinas, pode ser facilmente explicada em termos de complexação orgânica do Hg por ligantes contendo sítios de

ligação com enxofre, tais como tióis e polipeptídios. Estes pesquisadores também descobriram que a concentração de Hg coloidal foi maior que a de Hg particulado para uma alta concentração de COD no estuário de Ochlockonee na Flórida, o mesmo pode-se perceber no nosso estudo, mais fortemente evidenciado no período de baixa vazão. Existe uma correlação estatística significativa entre a concentração de Hg-D e COD, levando em consideração o gradiente até a pluma Estuarina, ($r = 0,5077$, $n = 20$, $p < 0,05$) (Figura 57) corroborando com resultados encontrados por STORDAL *et al.* (1996), O'DRISCOLL *et al.*, (2001), PECKENHAM *et al.*, (2003), RAVICHANDRAN (2004), GRAYDON *et al.*, (2009) e KOCMAN *et al.*, (2010). Pode-se perceber também uma variação sazonal, onde as concentrações dessa forma de Hg estão mais elevadas no período de alta vazão, confirmando seu possível aporte continental.

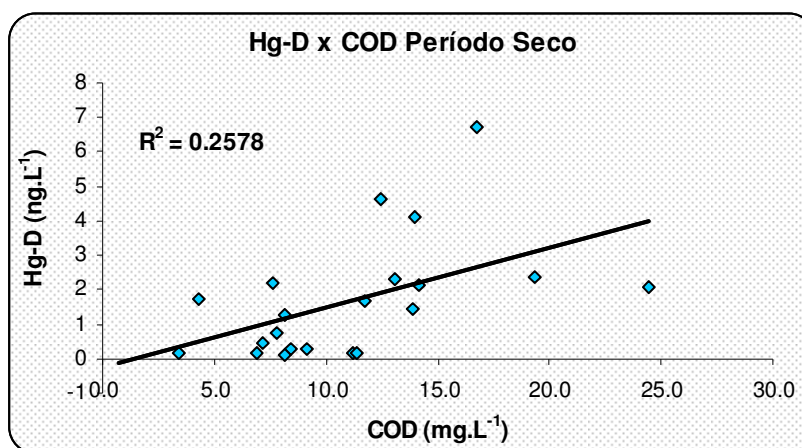


Figura 57: Correlação entre a concentração de Hg-D e COD ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.

Em estudo realizado por NEVADO *et al.*, (2009) no rio Valdeazogues na Espanha, impactado por atividades de mineração, as concentrações de Hg-D variaram de 2,5 a 136 ng.L⁻¹, BOZONGO *et al.*, (2002), também trabalhando com rios impactados por atividades de mineração encontrou uma concentração média de Hg-D de 6,0 ± 10,1 ng.L⁻¹ para o rio Idrija na Eslovênia, de 2,0 ± 2,3 ng.L⁻¹ para o rio Madeira no Brasil e 9,0 ± 7,3 ng.L⁻¹ para o rio Carson em Nevada nos EUA. MARINS *et al.*, (2002) para dois rios Cearenses, Pacotí e Ceará, encontrou concentrações de Hg-D que variaram de 0,28 a 1,07 ng.L⁻¹ e de 0,32 a 2,5 ng.L⁻¹ respectivamente. Quando comparados a outros estudos o rio Pacotí foi considerado como um rio pouco ou nada

contaminado e o rio Ceará como no limite inferior da faixa de valores reportados para regiões estuarinas de rios europeus moderadamente contaminados por efluentes urbano-industriais. Já no rio Yarlung Zangbo na China, considerado um rio não impactado, a concentração média de Hg-D foi $0,77 \pm 0,16 \text{ ng.L}^{-1}$ (ZHENG *et al*, 2010). O rio Jaguaribe apresentou concentrações variando de 0,9 a $11,9 \text{ ng.L}^{-1}$ com média de $5,4 \text{ ng.L}^{-1}$, levando em consideração os dois períodos estudados. Apesar da concentração média encontrada por este estudo de Hg-D encontrar-se na faixa de rios contaminados, deve-se observar a concentração de Hg-P que será discutida adiante para se estabelecer uma situação de efetiva contaminação.

Diversas regulamentações ambientais são baseadas em concentrações de metais traço dissolvidos, o que assume que todo material filtrado é biodisponível; no entanto, espécies coloidais, cuja biodisponibilidade pode diferenciar de formas de peso molecular baixo, são inclusas na fração filtrada. Na verdade, a crença atual é que a biodisponibilidade e toxicidade de metais traço depende da concentração em íons aquosos. Historicamente, a concentração de constituintes dissolvidos em amostras de água tem sido operacionalmente definida como a fração que passa por um filtro de $0,45 - \mu\text{m}$. A descoberta de outros modos de extração e técnicas de ultrafiltração tem permitido que essa fração dissolvida seja subdividida de acordo com o peso molecular ou tamanho (STORDAL *et al*, 1996). E essa subdivisão da fração dissolvida será importante para avaliações futuras no gradiente fluviomarinho do rio Jaguaribe.

5.6.2 Mercúrio particulado (Hg-P)

A concentração de Hg-P, para o período de maior vazão, variou de 0,4 a $0,7 \text{ ng.L}^{-1}$, com média de $0,5 \text{ ng.L}^{-1}$, em Aracati; de 0,6 a $2,4 \text{ ng.L}^{-1}$, com média de $1,5 \text{ ng.L}^{-1}$, em Fortim, de 1,4 a $3,8 \text{ ng.L}^{-1}$, com média de $3,0 \text{ ng.L}^{-1}$, para a Pluma Estuarina e de 0,10 a $0,14 \text{ ng.L}^{-1}$, com média de $0,12 \text{ ng.L}^{-1}$, para a Plataforma Continental (Figura 58). No período de baixa vazão o Hg-P variou de 0,17 a $0,43 \text{ ng.L}^{-1}$, com média de $0,25 \text{ ng.L}^{-1}$, em Aracati; de 0,18 a $0,61 \text{ ng.L}^{-1}$, com média de $0,38 \text{ ng.L}^{-1}$, em Fortim; de 0,10 a $0,33 \text{ ng.L}^{-1}$, com média de $0,18 \text{ ng.L}^{-1}$, na Pluma Estuarina e de 0,10 a $0,22 \text{ ng.L}^{-1}$, com média de $0,16 \text{ ng.L}^{-1}$, na Plataforma Continental (Figura 59)

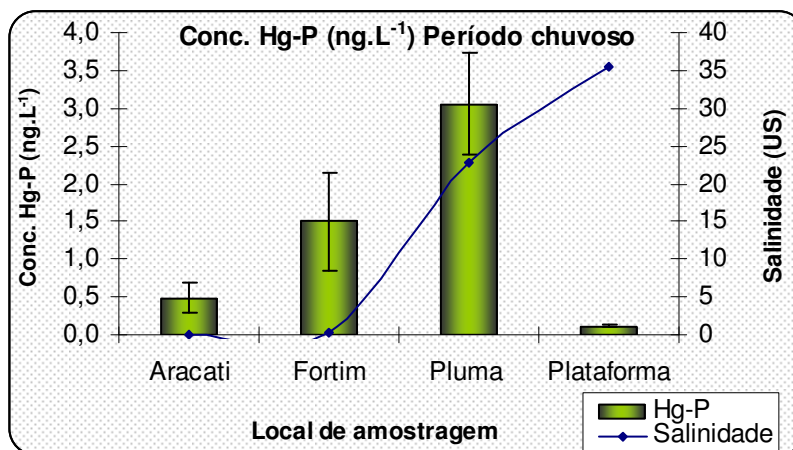


Figura 58: Variação da concentração de Hg-P ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.

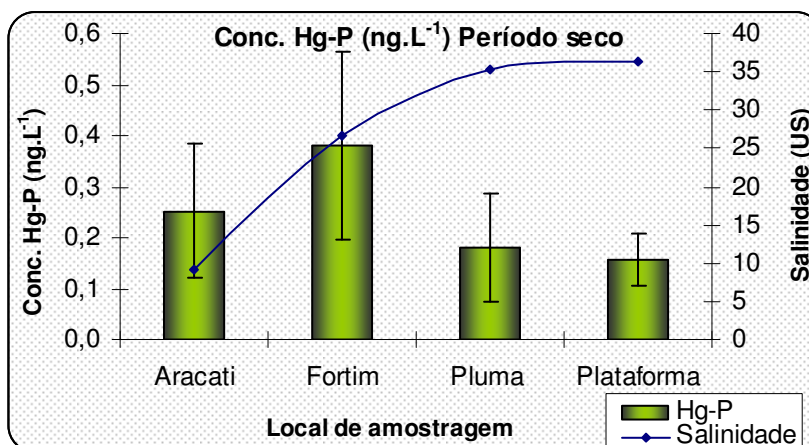


Figura 59: Variação da concentração de Hg-P ao longo do gradiente fluvio-marinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.

O mercúrio ocorre na água na fase dissolvida, bem como nas fases coloidais e suspensas. A contribuição de mercúrio nestas duas fases varia tanto no tempo (variações sazonais), quando a contribuição de partículas de origem alóctone é diferente e no espaço (por exemplo, a profundidade), e também é afetado por organismos vivos (fitoplâncton e bactérias), formando uma espécie de suspensão biológica. Embora haja poucos dados sobre as espécies químicas do mercúrio na fase particulada, supõe-se que as espécies de mercúrio vinculado à suspensões orgânicas são dominantes (BRYAN & LANGSTON, 1992). A matéria orgânica, em especial em águas ricas em substâncias húmicas, é cercada por hidróxidos de ferro e

manganês na fase coloidal, que é o principal mecanismo de remoção de metais pesados, incluindo o mercúrio, a partir da coluna d'água para o sedimento de fundo, especialmente em estuários (LE ROUX *et al*, 2001)

A concentração de Hg-P, no período de maior vazão apresentou um comportamento crescente do rio para a Pluma Estuarina com uma efetiva redução na Plataforma Continental. Neste período, devido à maior velocidade de escoamento fluvial que resulta em uma maior turbulência, além da diluição natural do material fluvial em suspensão pode estar ocorrendo uma ressuspensão do material de fundo na Pluma Estuarina, sugerindo que pode estar ocorrendo uma sorção do Hg-D vindo do rio para as partículas em suspensão, ou seja, um enriquecimento de Hg-P que não está associado a nenhuma fonte, mas aos processos internos da Pluma Estuarina. Na Plataforma Continental o processo é basicamente diluição. Para o período de baixa vazão a maior concentração de Hg-P foi em Fortim, onde ocorre a zona de máxima turbidez, em que todos os processos de ressuspensão e de sorção podem estar ocorrendo. O material particulado em suspensão (TSS) fornece uma grande superfície para reações químicas que são importantes para o transporte do mercúrio (KOCMAN *et al*, 2010). Existe uma correlação estatística significativa entre a concentração de Hg-P e o TSS para o período seco ($r = 0,6252$, $n = 20$, $p < 0,01$) (Figura 60).

Assim como o Hg-D o Hg-P também apresentou maiores concentrações no período de maior vazão para todo o gradiente fluviomarinho sugerindo que esse Hg é majoritariamente de origem continental.

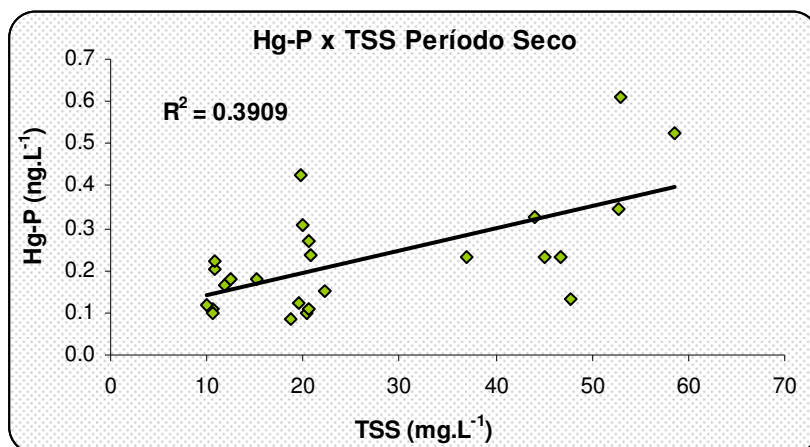


Figura 60: Correlação entre a concentração de Hg-P e TSS ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe – CE.

BOZONGO *et al.*, (2002), estudando rios impactados por atividades de mineração encontrou uma concentração média de Hg-P de $36,9 \pm 84,2 \text{ ng.L}^{-1}$ para o rio Idrija na Eslovênia, de $9,5 \pm 4,9 \text{ ng.L}^{-1}$ para o rio Madeira no Brasil e $429,0 \pm 558,0 \text{ ng.L}^{-1}$ para o rio Carson em Nevada nos EUA. Já no rio Yarlung Zangbo na China, considerado um rio não impactado, a concentração média de Hg-P foi $2,0 \pm 1,0 \text{ ng.L}^{-1}$ (ZHENG *et al.*, 2010). No estudo de MARINS *et al.*, (2002), as concentrações de Hg-P variaram de 5,93 a 7,97 ng.L^{-1} para o rio Pacotí e de 2,94 a 28,1 ng.L^{-1} para o rio Ceará, onde foram classificados como rio pouco ou nada contaminado e moderadamente contaminado respectivamente. O rio Jaguaribe apresentou concentrações variando de 0,1 a 3,8 ng.L^{-1} com média de 0,6 ng.L^{-1} , levando em consideração os dois períodos estudados. Desta forma, podemos perceber que as concentrações de Hg-P encontradas neste estudo encontram-se bem abaixo das encontradas por diversos autores para rios impactados ou moderadamente contaminados por Hg.

5.6.3 Mercúrio no TSS (Hg-TSS)

Para o período de maior vazão, a concentração de Hg-TSS, variou de 15,9 a 24,5 ng.g^{-1} , com média de 20,2 ng.g^{-1} , em Aracati; de 22,8 a 94,9 ng.g^{-1} , com média de 66,6 ng.g^{-1} , em Fortim; de 62,3 a 209,1 ng.g^{-1} , com média de 126,6 ng.g^{-1} , para a Pluma Estuarina e de 4,8 a 8,0 ng.g^{-1} , com média de 5,8 ng.g^{-1} , para a Plataforma Continental (Figura 61). No período de baixa vazão o Hg-TSS variou de 4,5 a 21,6 ng.g^{-1} , com média de 13,8 ng.g^{-1} , em Aracati; de 6,6 a 11,6 ng.g^{-1} , com média de 10,0 ng.g^{-1} , em Fortim; de 0,2 a 7,4 ng.g^{-1} , com média de 5,0 ng.g^{-1} , na Pluma Estuarina e de 1,5 a 19,0 ng.g^{-1} , com média de 12,5 ng.g^{-1} , na Plataforma Continental (Figura 62).

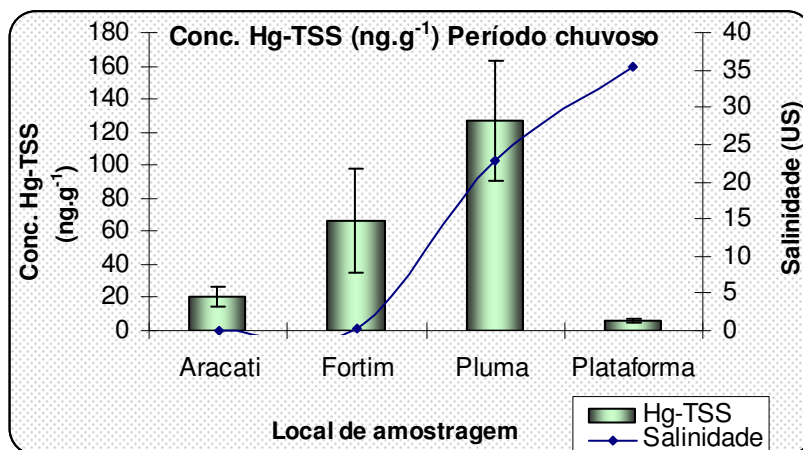


Figura 61: Variação da concentração de Hg-TSS ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.

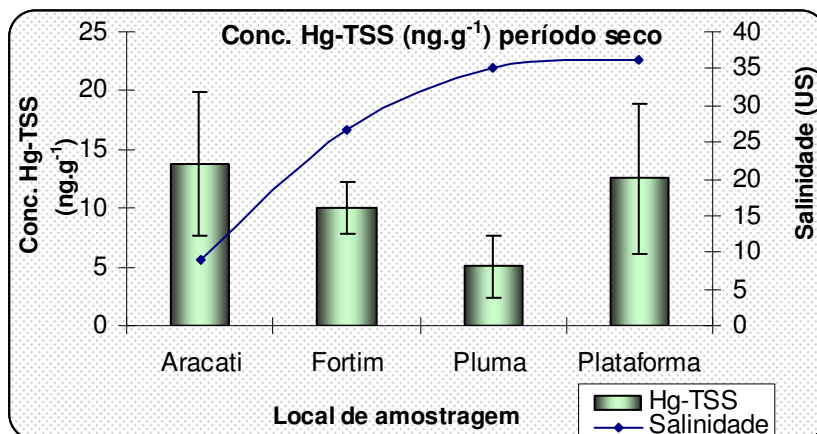


Figura 62: Variação da concentração de Hg-TSS ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.

Para o período de maior vazão o comportamento do Hg-TSS foi similar ao comportamento do Hg-P, com um aumento na Pluma Estuarina, corroborando com a hipótese de que está ocorrendo uma re-incorporação do Hg ao TSS da Pluma Estuarina. A concentração de Hg-TSS foi mais elevada no período de alta vazão em todo o gradiente de salinidade. Para o período de menor vazão a tendência do Hg-TSS é semelhante à tendência observada para o Hg-D, com um aumento ao chegar a Plataforma Continental, onde pode estar havendo uma remobilização do material de fundo, já que a dinâmica marinha neste período é

mais intensa devido aos fortes ventos que ocorrem na região. Esse TSS, ao sofrer uma oxidação parcial libera COD e Hg-D para o meio, promovendo uma redução do OD e aumento do pH.

NEVADO *et al.*, (2009) em estudo no rio Valdezogues na Espanha, impactado por atividades de mineração, encontrou concentrações de Hg-TSS variando de 0,2 a 87 $\mu\text{g.g}^{-1}$. O rio Jaguaribe apresentou concentrações variando de 4,5 a 94,9 ng.g^{-1} com média de 27,6 ng.g^{-1} , em torno de mil vezes menor. As concentrações de Hg-TSS para os dois períodos estudados encontram-se na faixa dos valores relatados para áreas muito pouco ou nada contaminadas (COQUERY *et al*, 1995; MARINS *et al*, 1998).

5.6.4 Mercúrio total (Hg-T)

O Hg-T (dissolvido + particulado), para o período de alta vazão, variou de 0,6 a 11,9 ng.L^{-1} , com média de 10,6 ng.L^{-1} , em Aracati; de 0,6 a 2,4 ng.L^{-1} , com média de 1,5 ng.L^{-1} , em Fortim e de 2,9 a 14,4 ng.L^{-1} , com média de 8,6 ng.L^{-1} , para a Pluma Estuarina e de 0,10 a 0,14 ng.L^{-1} , com média de 0,12 ng.L^{-1} , para a Plataforma Continental (Figura 63). No período de baixa vazão o Hg-T variou de 1,5 a 6,8 ng.L^{-1} , com média de 3,6 ng.L^{-1} , em Aracati; de 2,2 a 4,9 ng.L^{-1} , com média de 3,0 ng.L^{-1} , em Fortim; de 0,10 a 2,33 ng.L^{-1} , com média de 0,88 ng.L^{-1} , na Pluma Estuarina e de 1,2 a 5,2 ng.L^{-1} , com média de 3,1 ng.L^{-1} , na Plataforma Continental (Figura 64).

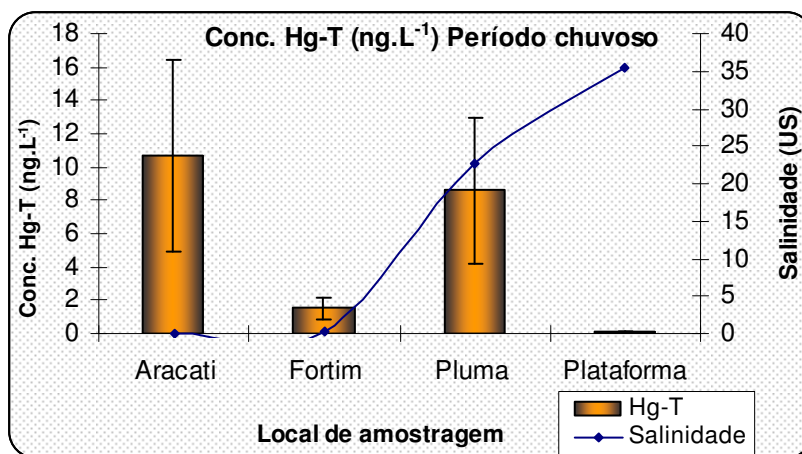


Figura 63: Variação da concentração de Hg-T ao longo do gradiente fluviomarinho para o período chuvoso no estuário do rio Jaguaribe - CE.

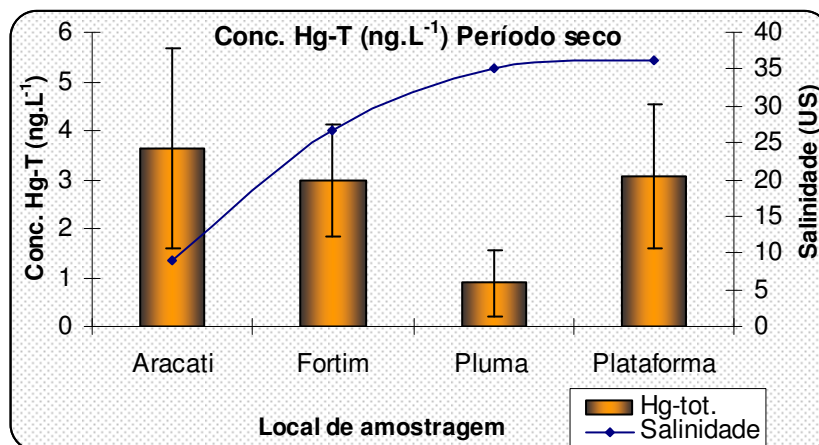


Figura 64: Variação da concentração de Hg-T ao longo do gradiente fluviomarinho para o período seco no estuário do rio Jaguaribe - CE.

Pode-se perceber uma tendência decrescente da concentração de Hg-T ao longo do gradiente de salinidade para os dois períodos estudados corroborando com resultados de GRAYDON *et al.*, (2009). De forma geral, a concentração de Hg-T no gradiente de salinidade do rio para a Pluma Estuarina foi maior no período de alta vazão corroborando com resultados encontrados por MASON & SULLIVAN (1998) trabalhando durante os períodos de baixa e alta vazão no rio Anacostia-EUA e por ALMEIDA *et al.*, (2007) trabalhando no rio Paraíba do sul-Brasil. E as maiores concentrações foram encontradas em Aracati e na Pluma Estuarina devido provavelmente aos processos de sorção do Hg-D ao TSS. No período de baixa vazão, as maiores concentrações de Hg-T foram observadas em Aracati e na Plataforma Continental onde processos de ressuspensão do material de fundo podem ter ocorrido, gerando um incremento nas concentrações de Hg-T.

Estima-se que a concentração natural de mercúrio nos estuários varia de 2,0 a 15,0 ng L⁻¹ e em águas marinhas varia de 0,5 a 3,0 ng L⁻¹ (STEIN *et al.*, 1996). Estudo realizado por MARINS *et al.*, (2002) encontrou uma concentração média de Hg-T para o rio Pacotí de 7,5 ng.L⁻¹ e para o rio Ceará de 12,5 ng.L⁻¹, GRAYDON *et al.*, (2009) para o rio Mackenzie no Canadá, encontrou 9,17 ng.L⁻¹ de Hg-T e ZHENG *et al.*, (2010) estudando o rio Yarlung Zangbo na China, considerado um rio não impactado, encontrou uma concentração média de Hg-T de 2,8 ng.L⁻¹. As concentrações de Hg-T desse estudo encontram-se dentro da faixa esperada para ambientes pouco ou nada contaminados (COQUERY *et al.*, 1995; PECKENHAM *et al.*, 2002). A maior concentração de Hg-T encontrada em nosso estudo foi de 11,9 ng.L⁻¹, valor próximo ao

limite inferior de concentração estabelecido pela USEPA (1992), que pode resultar em efeitos crônicos para a vida aquática que é de 12 ng.L^{-1} . Foram também inferiores tanto ao padrão internacional de água potável (1000 ng.L^{-1} de Hg-T) (World Health Organization, 1971) e o valor de referência da OMS para Hg inorgânico na água potável (6000 ng.L^{-1}) (World Health Organization, 2005)

Para o período chuvoso o Hg-D representou 95% e 65% do Hg-T para Aracati e na Pluma Estuarina respectivamente, enquanto em fortim e na Plataforma Continental todo o Hg detectado estava na forma de Hg-P. Para o período seco o Hg-D representou 93% do Hg-T em Aracati, 87% em Fortim, 79% na Pluma Estuarina e 94% na Plataforma Continental, contrariando resultados de diversos estudos em áreas contaminadas e não contaminadas que mostram que a maior parte do Hg é transportado associado ao material particulado em suspensão. NEVADO *et al.*, (2009) estudando rio impactado por atividades de mineração, mostra que 90% do Hg-T estava na forma de Hg-P, assim como o estudo de ZHENG *et al.*, (2010) em rio considerado não impactado, mostra que 69% do Hg-T estava na forma de Hg-P

O coeficiente de partição (K_d), que indica o tipo de processo que pode ocorrer com um determinado metal e sua provável partição geoquímica, foi calculado. Para o período de alta vazão os valores de K_d (kg.L^{-1}) foram de $5,0 \times 10^{-4}$ em Aracati e de $4,4 \times 10^{-5}$ na Pluma Estuarina. Para o período de baixa vazão os valores de K_d foram de $2,4 \times 10^{-4}$ em Aracati; de $3,8 \times 10^{-5}$ em Fortim; de $1,4 \times 10^{-4}$ na Pluma Estuarina e de $2,3 \times 10^{-4}$ na Plataforma Continental o que caracteriza processos de sorção/desorção como dominantes na dinâmica das espécies de Hg n (LEEMAKERS *et al.*, 1995; KOCCMAN *et al.*, 2010).

5.7 Fluxo de Hg-D e Hg-P no rio e estuário do rio Jaguaribe - CE

Os fluxos de materiais em sistemas estuarinos são comumente calculados com base nas concentrações destes elementos na coluna de água, para cada hora amostral. A contribuição da bacia de drenagem para o sistema estuarino do rio Jaguaribe, em relação ao fluxo de Hg, foi mais efetiva no período de maiores descargas fluviais, quando o rio apresentou uma maior capacidade de transporte, com um fluxo predominantemente unidirecional. Na estação de seca, as vazões observadas ao longo do rio Jaguaribe foram até 5 ordens de grandeza menores

que as observadas na estação de chuva (Dias, *et al.*, 2011), estando o fluxo de Hg atrelado ao caráter importador do estuário nesta época do ano.

Para a estação de chuva (considerando 4 meses, de fevereiro a maio), onde foram observadas as maiores vazões, a contribuição de Hg-D da bacia de drenagem para o sistema estuarino foi de 99 kg e de Hg-P foi de 19 kg, enquanto que o transporte do estuário para a plataforma continental interna foi < L.D para o Hg-D e de 110 kg para o Hg-P (Figura 65).

Na estação de seca (considerando 8 meses, de junho a janeiro), onde observamos as menores vazões, a modulação da maré controlou a entrada e saída de água fluvial, podemos destacar os momentos de maré vazante e de maré enchente, onde na maré vazante temos um fluxo estuário abaixo, pois a resultante da velocidade é positiva, enquanto que em evento de maré enchente a resultante do vetor velocidade é negativa, assumindo um sentido estuário acima. Para a maré vazante, o fluxo do rio para o estuário de Hg-D foi de 13 kg e de Hg-P foi de 0,008 kg e o fluxo do estuário para a plataforma foi de 16 kg para Hg-D e de 0,1 kg para Hg-P. Já na maré enchente o fluxo da plataforma para o estuário de Hg-D foi de 39 kg e de Hg-P foi de 0,2 kg e do estuário para o rio foi de 11 kg de Hg-D e de 0,01 kg de Hg-P (Figura 66).

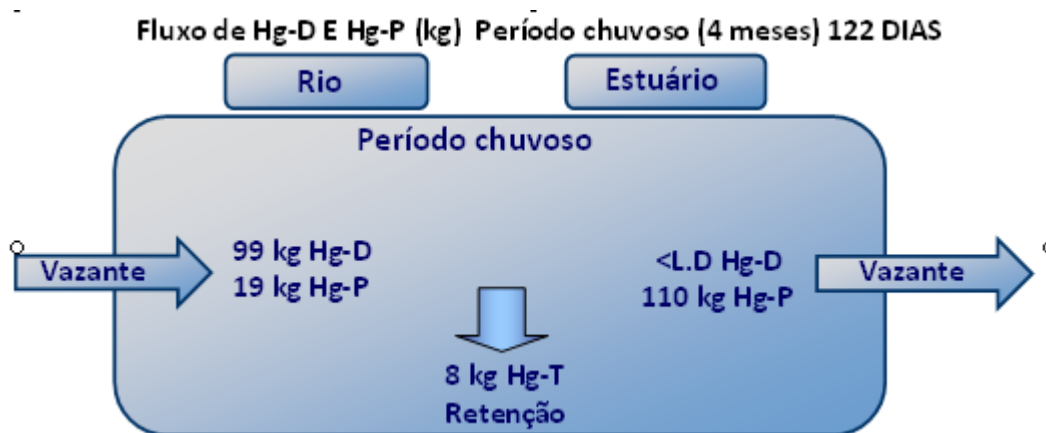


Figura 65: Fluxo de Hg-D e Hg-P (kg) para o período chuvoso (considerando 4 meses, de fevereiro a maio) no estuário do rio Jaguaribe - CE.

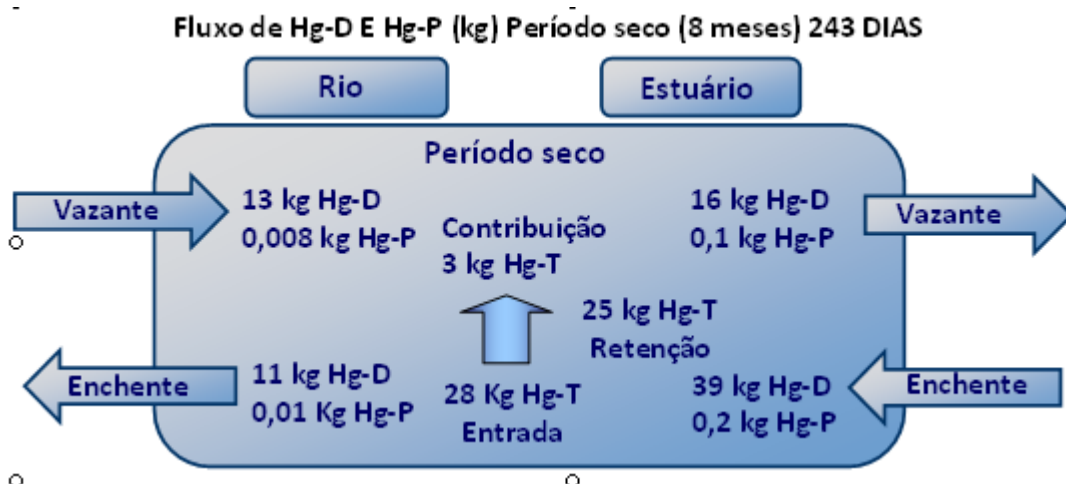


Figura 66: Fluxo de Hg-D e Hg-P (kg) para o período seco (considerando 8 meses, de junho a janeiro) no estuário do rio Jaguaribe - CE.

A estimativa do fluxo anual de Hg-D e Hg-P para a plataforma são de 16 e 110 kg respectivamente sendo equivalente a um fluxo médio de ~ 126 kg de Hg-T, em torno de 10 a 20 vezes menor que o fluxo relatado por LEITCH *et al*, (2007) para o rio Mackenzie no Canadá, e em torno de 10 vezes menor que o fluxo relatado por GRAYDON *et al*, (2009) somente para o período de 2,5 meses também no rio Mackenzie. No entanto a vazão média do rio Mackenzie é em torno de 10 a 20 vezes maior que a vazão média do rio Jaguaribe – CE.

No período chuvoso parece haver uma adsorção do Hg-D vindo do rio ao TSS da região estuarina, a exportação de Hg para a plataforma foi majoritariamente na forma de Hg-P.

No período seco, a maior parte do fluxo de Hg ocorreu na forma de Hg-D, tanto para maré vazante como para maré enchente, porém a entrada de Hg-D vindo da plataforma para o continente é mais de 2 vezes maior que a saída do continente para a pluma, esse comportamento pode ser resultado da maior atuação da forçante marinha e dos processos de sorção/desorção e de ressuspensão que ocorrem na pluma estuarina.

Para a estação de chuva (considerando 4 meses, de fevereiro a maio) entraram 118 e saíram 110 kg de Hg, havendo uma retenção de 8 kg. Este comportamento mostra que o estuário do rio Jaguaribe comportou-se como exportador de Hg no período chuvoso, porém com uma retenção de aproximadamente 7%. Já para a estação de seca (considerando 8 meses, de junho a janeiro) nos eventos de maré vazante ocorreu uma exportação de 16,1 kg de Hg-T para a plataforma sendo que 13,01 kg é proveniente da descarga fluvial, assim 3,09 kg é resultado da

contribuição estuarina. Nos eventos de maré de enchente entraram no estuário 39,2 kg de Hg-T, e do estuário para o rio 11 kg de Hg-T, ficando aprisionado dentro do estuário 28 kg de Hg-T dos quais 3,09 kg contribuem para os 16,1 kg de Hg-T exportados para a plataforma em maré vazante, resultando em uma retenção de 25 kg de Hg-T dentro do estuário. O estuário comportou-se como importador de Hg da plataforma continental onde 25 dos 39,2 kg de Hg-T que entram, ou seja aproximadamente 65% do fluxo ficaram retidos no estuário, sendo a maior parte na forma dissolvida.

O balanço entre os fluxos de entrada e saída de Hg-T no estuário indica que está ocorrendo uma retenção desse material para os dois períodos estudados. Porém para o período de menor vazão a situação é considerada mais crítica, pois a retenção de Hg é maior quantitativamente assim como também seu tempo de residência no estuário, estando sujeito a diversas reações químicas que podem alterar sua especiação e conseqüentemente sua toxicidade. O tempo de residência das massas d'água no estuário do rio Jaguaribe depende diretamente da entrada de água marinha e da descarga de água doce, que por sua vez apresentam um comportamento sazonal que depende da pluviosidade. Durante a estação chuvosa o rio Jaguaribe tem um fluxo positivo de água para o oceano. Na estação seca o balanço é negativo com uma acumulação de água na região estuarina (DIAS *et al*, 2009). Lacerda *et al*, (2010) mostram que além da queda suave, mas consistente, do volume anual de chuva, os registros revelam ainda uma redução praticamente total das chuvas no auge da estação seca, o que diminui drasticamente a disponibilidade de água para as atividades humanas. A combinação da queda na quantidade de chuvas e da construção de barragens tem importantes efeitos na vazão da bacia do rio Jaguaribe. Desta forma, com a menor vazão, o tempo de residência da massa d'água fluvial no estuário é maior aumentando a reatividade do Hg produzindo Hg-D, que inclui a forma de Hg mais biodisponível aumentando a possibilidade de incorporação pela biota e biomagnificação na cadeia alimentar.

CONCLUSÕES

Os traçadores continentais silício (Si) e bário (Ba) apresentaram uma alta correlação negativa com a salinidade para os dois períodos estudados. No entanto, para o período de maior pluviosidade as concentrações médias foram significativamente maiores do que no período seco, sugerindo que a entrada desses elementos para o estuário é de origem continental. Contrário ao comportamento do Si e Ba, a concentração de U apresentou um comportamento crescente ao longo do gradiente de salinidade para os dois períodos de amostragem com uma correlação direta com a salinidade. Indicando que tanto o Si e Ba como U podem ser utilizados como eficientes traçadores continentais e marinho respectivamente, para a região estudada.

O comportamento do COD foi semelhante ao comportamento dos traçadores geoquímicos Si e do Ba, com as maiores concentrações no período chuvoso, indicando que o aporte de COD é majoritariamente de origem continental e estão inseridas na faixa atribuída aos

rios tropicais que é de 2,0 a 15,0 mg.L⁻¹, tanto no período chuvoso como no período seco, já o CID apresentou correlação positiva com o traçador marinho U, indicando que o CID é principalmente de origem marinha.

O Hg-D apresentou uma correlação positiva com os traçadores continentais Si e Ba e com o COD para o período seco, levando em consideração o gradiente até a pluma estuarina, mostrando que o Hg-D é principalmente de origem terrestre. Para o período chuvoso os dados não são suficientes para se estabelecer uma correlação. O Hg-P apresentou uma correlação positiva com o TSS para o período seco indicando que, assim como o Hg-D, também é majoritariamente de origem continental.

O rio Jaguaribe apresentou uma concentração média de Hg-D de 5,4 ng.L⁻¹, levando em consideração os dois períodos estudados, valor que encontra-se na faixa atribuída a rios contaminados, no entanto a média da concentração de Hg-P foi de 0,6 ng.L⁻¹, valor bem abaixo da faixa atribuída a rios contaminados, porém percebe-se uma maior representabilidade da fração dissolvida (em média 80% no rio e na pluma estuarina para o período chuvoso e 88% em todo o gradiente fluviomarinho para o período seco), que é considerada a fração mais biodisponível para possível incorporação e biomagnificação na cadeia trófica, ou seja seu potencial de entrada na cadeia alimentar pode ser mais alto do que em vários outros rios contaminados.

A maior concentração de Hg-T encontrada em nosso estudo foi de 11,9 ng.L⁻¹, valor próximo ao limite inferior de concentração estabelecido pela USEPA (1992), que pode resultar em efeitos crônicos para a vida aquática. Foram também inferiores tanto ao padrão internacional de água potável (World Health Organization, 1971) e o valor de referência da OMS para Hg inorgânico na água potável (World Health Organization, 2005).

O fluxo anual médio estimado de Hg-T do rio Jaguaribe para a plataforma foi de ~ 126,0 kg. O balanço entre os fluxos de entrada e saída de Hg-T para o período chuvoso mostra uma exportação média de 110,0 kg de Hg-T para a plataforma com uma retenção no estuário de aproximadamente 7% do total de entrada. Para o período seco na maré vazante ocorreu uma exportação de 16,1 kg de Hg-T, porém na maré enchente ocorre um fluxo contrário, ou seja da plataforma para o estuário, de 39,2 kg, em conseqüência ocorreu uma retenção de 36,1 kg de Hg-

T no estuário sendo que aproximadamente 99% corresponde ao Hg-D. O balanço entre os fluxos de entrada e saída de Hg-T no estuário indica que está ocorrendo uma retenção desse material para os dois períodos estudados. Porém para o período de menor vazão a situação é considerada mais crítica, pois a retenção de Hg é maior quantitativamente assim como também seu tempo de residência no estuário, aumentando a reatividade do Hg produzindo Hg-D, que inclui a forma de Hg mais biodisponível aumentando a possibilidade de incorporação pela biota e biomagnificação na cadeia alimentar.

No período chuvoso parece haver uma adsorção do Hg-D vindo do rio ao TSS, controlado por processos internos da região estuarina, resultando em uma exportação de Hg para a plataforma principalmente na forma de Hg-P, enquanto no período seco o fluxo foi majoritariamente na forma de Hg-D.

Dada a importância ambiental das espécies dissolvidas de Hg, é fundamental a aplicação de outros modos de extração que permitam diferenciar as espécies dissolvidas. Técnicas de ultrafiltração tem permitido que essa fração dissolvida seja subdividida de acordo com o peso molecular ou tamanho, e essa subdivisão da fração dissolvida e análise da especiação de Hg será importante para avaliações futuras no gradiente fluviomarinho do rio Jaguaribe.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLARD, B.; ARSENIE, I. Abiotic Reduction of Mercury by Humic Substances in Aquatic System – an Important Process for Mercury Cycle. *Water Air and Soil Pollution*, v.56, p. 457-464, 1991.

ALMEIDA. M. G, REZENDE. C.E.; SOUZA, C.M.M.; Variação temporal, transporte e partição de Hg e carbono orgânico nas frações particulada e dissolvida da coluna d'água da bacia inferior do estuário do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil, *Geochimica Brasiliensis*, 21(1)111 - 128, 2007.

ALONSO, A.; PINEDA, P.; OLIVERO, J.; GONZÁLES, H.; E CAMPOS, N. Mercury levels in muscle of two fish species and sediments from the Cartagena Bay and the Ciénaga Grande de Santa Marta, Colombia. *Environmental Pollution*, nº 109, p. 157 – 163, 2000.

ANA. Agência Nacional de águas. HidroWeb. Disponível em: <http://hidroweb.ana.gov.br/>. Acesso em 24 de Novembro de 2010.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Descarga Média de Longo Período: Bacias Hidrográficas Brasileiras. Disponível em: <http://www.anel.gov.br>. Acessado em Março de 2008. 2000.

ANGELOTTI, R. Variabilidade da pluma e da estratificação termo-halina na desembocadura do Complexo Estuarino de Paranaguá e plataforma continental adjacente; Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Universidade Federal do Paraná, 2008.

APHA. *AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION*. Standard methods for examination of water and wastewater. 20th ed. Washington, Port City Press. cap.1:34-38 p. 2001.

ARMID, OHDE, “Determination of uranium in pore water from coastal sediment by Standard addition ICP-MS analysis”, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, v 275 pp 233-237, 2007.

AZEVEDO F.A. *Toxicologia do mercúrio*. São Carlos Rima, 292 p. 2003.

BARBIARZ, C. L.; HURLEY, J. P.; KRABBENHOFT, D. P.; GILMOUR, C. AND BRANFIREUN, B. A. Application of ultrafiltration and stable isotopic amendments to field studies of mercury partitioning to filterable carbon in lake water and overland runoff. *The Science of the total Environment*, 304: 295-303, 2003.

BAYENS, W.; MEULEMAN, C.; MUHAYER, B. & LEERMAKERS, M. Behavior and speciation of mercury in the Scheldt estuary (water, sediments and benthic organisms). *Hidrobiologia*, 366: 63-79. 1998.

BISINOT, M. C. & JARDIM, W. F. Behavior of methylmercury in the environment. *Química Nova*, v. 27, n. 4, pp. 593-600, 2004.

BERNER, E.K. & BERNER, R.A. Global Environment: *Water, Air and Global Geochemical Cycles*. Prentice Hall, Inc. 453p, 1996.

BONOTTO, D. M. & SILVEIRA, E. G. Preference ratios for mercury and other chemical elements in the Madeira river, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 15: 911-923, 2003.

BONZONGO, J. C.; LYONS, W. B.; HINES, M. E.; WARWICK, J. J.; FAGANELI, J.; HORVAT, M.; LECHLER, P. J.; MILLER, J. R. Mercury in surface waters of three mine-dominated river systems: Idrija River, Slovenia; Carson River, Nevada; and Madeira River, Brazilian Amazon. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, Vol. 2, pp. 111–119, 2002.

BRAGA, E.S, CHIOZZINI, V.C.; BERBEL, G.B.B; MALUF, J.C.C.; AGUIAR, V.M.C.; CHARO, M.; MOLINA, D; ROMERO, S.I.; EICHLER, B.B. Nutrient distributions over the Southwestern South Atlantic Continental Shelf from Mar del Plata (Argentina) to Itajaí (Brazil): Winter – summer aspects. *Cont. Shelf Res.*, 28: 1649-1661. 2008.

BRYAN G.W., LANGSTON W.J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environ. Pollut.* 76, 89, 1992.

CAMPOS, J.N.B.; SOUZA FILHO, F.; ARAÚJO, J.C. Errors and variability of reservoir yield estimation as a function of variation of annual inflows. Proc. 27th IARH Congress, San Francisco. 1-7 p. 1997.

CARDOSO, P. G.; LILLEBO, A. I.; LOPES, C. B.; PEREIRA, E.; DUARTE, A. C.; PARDAL, M. A. Influence of bioturbation by *Hediste diversicolor* on mercury fluxes from estuarine sediments: A Mesocosms laboratory experiment. *Marine Pollution Bulletin*, no.56, p. 35 – 334, 2008.

CARNEIRO, MER. Origem, transporte e destino da matéria orgânica no estuário do Rio Paraíba do Sul. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, 210p. 1998

CARROL, R. W. H.; WARWICK, J. J.; HEIM, K. J.; BONZONGO, J. C.; MILLER, J. R.; LYONS, W. B. Simulation of mercury transport and fate in the Carson River, Nevada. *Ecological Modelling*, 125: 255-278. 2000.

CHEN, Z. Q.; LI, Y.; PAN, J. M.; Distributions of colored dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Pearl River Estuary, China. *Cont Shelf Res*; 24:1845–56, 2004.

COPELAND, D. D., et al. Use of poly (ethylene terephthalate) plastic bottles for the sampling, transportation and storage of potable water prior to mercury determination. *The Analyst* , v.121, p.173,1996.

COSTA, M.; LISS, P. S. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg-0 air-sea fluxes. *Marine Chemistry*, v.68, n.1-2, p.87-95, 1999.

COSTA, B.G.B. Distribuição de mercúrio (Hg) em sedimento, água, e biota da região de influência dos efluentes da carcinicultura, na gamboa do Cumbe – rio Jaguaribe – Ceará – Brasil; Dissertação apresentada no curso de Pós-Graduação em Ciências marinhas Tropicais da Universidade federal do Ceará, 2009.

DA SILVA, M. R. et al. Metal Contamination in surface sediments of mangroves laggons and Southern Bay in Florianopolis Island. *Environmental Technology*, v.17, n.10, p.1035-1046, 1996.

DIAS, F.J.S.; MARINS, R. V. Alterações na Hidrogeoquímica do Estuário do rio Jaguaribe(CE): Descarga ou Retenção de Materiais. In: IX congresso Brasileiro de Geoquímica. Belém/ Pará, 2003.

DIAS, F.J.S., MARINS, R.V.; MAIA, L.P. Hydrology of a well-mixed estuary at the semi-arid Northeastern Brazilian coast. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 21: 377-385, 2009.

DIAS, F.J.S.; LACERDA, L.D.; CASTRO, B.M.; MARINS, R.V. SOARES, T.C.M. Net Balance and transport of suspended particulate matters in a tidal estuary dominated: Jaguaribe River estuary (ce). *Submitted. Brazilian Journal Oceanography*, 2011.

DIAS, F.J.S.; CASTRO, B. M.; LACERDA, L. D.; MIRANDA, L. B. Características hidrodinâmicas da circulação estuarina do rio Jaguaribe (NE-Brasil) nas interfaces ZR/ZM e ZM/ZC durante a estação de chuva de 2009. in: anais do XIV congresso latino americano de ciências do mar - Balneário Camburiu - Santa Catarina, 2011a.

DIAS, F. J. S.; CASTRO, B. M.; LACERDA, L. D. Circulation and materials transport in the continent-ocean interface of the Jaguaribe river estuary (Northeast-Brazil) during one year of high freshwater discharge. in preparation, 2011b.

DONG W, LIANG L, BROOKS S, SOUTHWORTH G, GU B. Roles of dissolved organic matter in the speciation of mercury and methylmercury in a contaminated ecosystem in Oak Ridge, Tennessee. *Environ Chem* 7:94–102, 2010.

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

EPA. *Locating and estimating air emissions from sources of mercury and mercury compounds*. North Carolina, 1993.

ESTEVEES, F. de A. *Fundamentos da Limnologia*. Editora Interciência/FINEP - 2º ed. Rio de Janeiro: 602 p. 1998.

FADINI, P.S. & JARDIM, W.F. Storage of natural water samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles. *The Analyst*, 125: 549-551. 2000.

FATOKI, O. S. Biomethylation in the natural environment: A review. *South African Journal of Science*, v.93, n.8, p.366-370, 1997.

FICHEZ, R.; JICKELLS, T. D.; EDMUNDS, H. M. Algal blooms in high turbidity, a result of the conflicting consequences of turbulence on nutrient cycling in a shallow water estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. n. 35, p. 577-593, 1992.

FITZGERALD, W. F.; MASON, R.P. Biogeochemical cycling of mercury in the marine environment. In: SIGEL, A.; SIGEL, H. (Ed.) *Mercury and its Effects on Environment and Biology*. New York: MARCEL DEKKER, v.34, p.53-111, 1997.

FREIRE G.S.S & CAVALCANTI V.M.M. Cobertura sedimentar quaternária da plataforma continental do Estado do Ceará. DNPM, Fortaleza. 1998.

FOSTER, I. D. L. & CHARLESWORTH, S. M. Heavy Metals in the Hydrological Cycle: Trends and Explanation. *Hydrological processes*, 10:227-261, 1996.

GATTO, L. C. S. Diagnóstico Ambiental da Bacia do Rio Jaguaribe – Diretrizes Gerais para a Ordenação Territorial. Ministério de Planejamento e Orçamento – Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, 77p, 1999.

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

GODOY, M.D.P. Mudanças na Sedimentação no Estuário do Rio Jaguaribe (CE) Devido a Mudanças nos Usos do Solo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR, UFC, Fortaleza, 131p, 2011.

GÓMEZ-GESTEIRA, M.; DE CASTRO, M.; R. PREGO. Dependence of the water residence time in Ria of Pontevedra (NW Spain) on the seawater inflow and the river discharge. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. Vol. 58 .567–573, 2003.

GRAYDON, J.A., EMMERTON, C.A., LESACK, L.F.W. & KELLY, E.N. Mercury in the Mackenzie River delta and estuary: Concentrations and fluxes during open-water conditions. *Science of the Total Environment*, 407: 2980-2988, 2009.

GROSSI, C.A. Quantificação do Efeito do Açude Castanhão Sobre o Fluxo Fluvial de Material Particulado em Suspensão e Nutrientes Para o Estuário do Rio Jaguaribe, Ceará - Brasil. Dissertação de Mestrado. Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR, UFC, Fortaleza, 40 p, 2009.

GUENTZEL, J.L., POWELL, R.T., LANDING, W.M., MASON, R.P. Mercury associated with colloidal material in an estuarine and an open ocean environment. *Marine Chemistry* 55, 177-188, 1996.

GUO, L. D.; HUNT, B. J.; SANTSCI, P. H.; RAY, S. M. Effect of dissolved organic matter on the uptake of trace metals by American oysters. *Environmental science technology*. 35: 885-893, 2001.

HARRIS, R.C. Snodgrass WJA mechanistic model to examine mercury concentration trends in aquatic systems. In: Proc. *Heavy Metals Conf.* Geneve, 1989.

HipertOC SA, User's guide, version 2.0.3. Thermo Fisher Scientific.

IPLANCE, Instituto de Planejamento do Ceará Anuário Estatístico do Ceará. Fortaleza, 1 CD-ROM, 2001.

JOUANNEAU, J. M.; LATOUCHE, C. Estimation of fluxes to the ocean from megatidal estuaries under moderate climates and problems they present. *Hydrobiologia*. n. 91, p. 23-29, 1982.

KERSTEN, M. Geochemistry of priority pollutants in anoxic sludges: Cd, As, Methyl-Hg and chlorinated organics. In Chemistry and Biology of solid wastes. Salomons,W. & Forstner,U. Springer, Berlim , 189p, 1988.

KOCMAN, D., KANDUC T., OGRINC N, HORVAT, M. Distribution and partitioning of mercury in a river catchment impacted by former mercury mining activity. *Biogeochemistry*, DOI 10.1007/s10533-010-9495-5, 2010.

KRABBENHOFT, D. P., et al. Diel Variability of mercury phase and species distribution in the Florida Everglades. *Biogeochemistry*, v.40, n.2-3, p.311-325, 1998.

LACERDA, L D. E FITZGERALD, W. F.; Biogeochemistry of mercury in wetlands. *Wetlands Ecology and Management*, v. 9, p. 291 – 293, 2001.

LACERDA, L. D. E GONÇALVES, G. O. Mercury distribution and speciation in waters of the coastal lagoons of Rio de Janeiro, SE Brazil. *Marine Chemistry*, v. 76, p.47 – 58, 2001

LACERDA, L. D.; MARINS, R.V. An Electronic Journal Dedicated to Enhance Public Awareness on the Environmental Importance of Mangroves. *ISME/GLOMIS Electronic Journal*. v. 2, n. 1. 2002.

LACERDA, L. D.; SANTOS, A. F. E MARINS, R. V. Emissão de Mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil. *Química Nova*, v.30, n.2, p 366 - 369, 2007

LACERDA, L. D.; GODOY, M. D.; MAIA, L. P. Mudanças Climáticas Globais: Caçando Indicadores no Nordeste Brasileiro. *Ciência Hoje*, Vol. 46, 272, p. 32 – 37, 2010.

LANGFORD, N. J; FERNER, R. E. Toxicity of mercury. *Journal of human hypertension*, v.13, n.10, p. 651-656, 1999.

LEERMAKERS, M.; MEULEMAN, C.; Baeyens, W. Mercury speciation in the Scheldt Estuary. *Water, Air, Soil Pollution*, 80, 641 -652, 1995

LEOPOLD, K.; FOULKES, M.; WORSFOLD, P.J; Preconcentration techniques for the determination of mercury species in natural waters. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 28, No. 4, 2009.

LEITCH DR, CARRIE J, LEAN D, MACDONALD RW, STERN GA, WANG F. The delivery of mercury to the Beaufort Sea of the Arctic Ocean by the Mackenzie River. *Sci Total Environ*; 373:178–95.2007.

LE ROUX S.M., TURNER A, MILLWARD G.E., EBDON L, APPRIOU P. Partitioning of mercury onto suspended sediments in estuaries. *J. Environ. Monit.* 3, 37, 2001.

LINDBERG, S. E.; STRATTON, W.J. Atmospheric mercury speciation: Concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air. *Environmental Science & Technology*, v.32, n.1, p.49-57, 1998.

LINDQVIST, O.; JERNELOV, A.; JOHANSSON, K.; RODHE, H. Mercury in Swedish environmental. Global and local sources. Solna, Sweden, National Swedish Protection Board, 1984

LODENIUS, M. *Environmental mobilization of mercury and cadmium*. Helsinki, University of Helsinki,. Publications of the Environmental Conservation at the University of Helsinki 13.1990.

LOPES, D.V. Acúmulo de metais traço cobre (Cu) e zinco (Zn) em viveiros de cultivo de camarão. Dissertação apresentada no curso de Pós-Graduação em Ciências marinhas Tropicais da Universidade federal do Ceará, 2006.

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

MALM, O. Avaliação da Contaminação Ambiental por Mercúrio Através da Análise de Peixes, in *Mercúrio em Áreas de Garimpo de Ouro*, Série vigilância 12, ed. Câmara, V., Centro Panamericano de Ecologia e Saúde Humana, OPAS/OMS, Metepec, México D.F, México, p. 81-98, 1993.

MARINS, R. V., Avaliação da contaminação por Hg emitido por fontes difusas em sistemas costeiros sub-tropical - O caso da Bahia de Sepetiba, RJ. Tese de doutorado. Departamento de geoquímica. Universidade Federal Fluminense, Niterói. 224p, 1998.

MARINS, R. V.; PARAQUETTI, H. H. M.; AYRES, G. A. Alternativa analítica para a determinação físico-química de mercúrio em águas costeiras tropicais. *Química Nova*, 25 (3), 372-378, 2002.

MARINS, R.V.; LACERDA, L.D. ; MOUNIER, S. ; PARAQUETTI, H.H.M. ; MARQUES. W.S. Caracterização hidroquímica, distribuição e especiação de mercúrio nos estuários dos rios Ceará e Pacotí, região metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil., *Geochimica Brasiliensis*, 16 (1): 037-048, 2002.

MARINS, R. V.; PAULA-FILHO, F. J.; ROCHA, C. A. S. Phosphorus geochemistry as a proxy of environmental estuarine processes at the Jaguaribe river, northeastern Brazil *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1208-1214. 2007.

MASON, R.P & SULLIVAN, K. A. Mercury and Methylmercury transport through an urban watershed. *Water Research*, 32(2): 321-330, 1998

MASON, R.P.; FITZGERALD, W. F. The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean. *Deep-Sea Research Part I – Oceanographic Research Papers*, v.40, n.9, p. 1897-1924, 1993.

MASON, R.P.; MOREL, F. M. M.; HEMOND, H. F. The role of microorganisms in Elemental Mercury Formation in Natural-Waters. *Water Air and Soil Pollution*, v.80, n.1-4, p.775-787, 1995.

MASON, R. P; SHEU, G. R. Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global Biogeochemistry Cycles*, v.16, n.4, p.1093-1106, 2002.

MATILAINEN T., VERTA M. Mercury methylation and demethylation in aerobic surface waters. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 52, 1597, 1995.

MEYBECK, M. Carbon, nitrogen and phosphorus transport by major World Rivers. *Amer. J. Sci.* 282: 401-501. 1982

MILLER, J. C. & MILLER, J. N.. *Statistics for Analytical Chemistry*, 3rd ed. New York: Prentice Hall. 1993.

MILLER, J. R. The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. *Journal of Geochemical Exploration*, 58: 101-118. 1997.

MIRETZSK, M. C.; BISINOT, M. C.; JARDIN, W. F. Factors affecting Hg adsorption in soils from the Rio Negro Basin (Amazon) *Quimica Nova*, v.28, n.3, p 438 – 443, 2005.

MOREL, F. M. M.; KRAEPIEL, A. M. L.; AMYOT, M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of ecology and Systematics*, v.29, p.543-566, 1998.

MORRIS, A. W.; ALLEN, J. I.; HOWLAND, R. J. M.; WOOD, R. G. The Estuary Plume Zone: source or sink for land-derived nutrient discharges? *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. n. 40, p. 387-402, 1995.

MULLER-KARGER, F. E.; RICHARDSON, P. L.; MCGILLICUDY, D. On the offshore dispersal of the Amazon's Plume in the North Atlantic. *Deep Sea Research*. n. 42, p. 2127-2137, 1995.

NASCIMENTO, E. S.; CHASIN, A. A. M. Série Cadernos de Referência Ambiental-Ecotoxicologia do Mercúrio e Seus Compostos, v.1, 176p, 2001

NEVADO, J. J. B.; MARTÍN-DOIMEADIOS, R. C. R.; MORENO, M. J. Mercury speciation in the Valdeazogues River–La Serena Reservoir system: Influence of Almadén (Spain) historic mining activities. *Science of the total environment*. V. 407, p. 2372-2382, 2009.

O'DRISCOLL, N., LEAN, D. AND RENCZ, A.: 2001, 'Mercury fluxes in headwater ecosystems-Kejimikujik Park, Nova Scotia', *Our Future Water Supply – Is there Cause for Concern Conference*, St.m Lawrence River Inst., Cornwall, ONT, May, 2001.

PARAQUETTI, H. H. M.; LACERDA, L. D.; ALMEIDA, M. D.; MARINS, R. V.; MOUNIER S. Mercury speciation changes in waters of the Sepetiba Bay, SE Brazil during tidal events and different seasons. *J. Braz. Chem. Soc.*, 18 (6), 1259-1269, 2007.

PARAQUETTI, H. H. M.; AYRES, G. A.; ALMEIDA, M. D.; MOLISANI, M. M.; LACERDA, L. D; Mercury distribution, speciation and flux in the Sepetiba Bay tributaries, SE Brazil. *Water Research*, 38 (6), 1439-1448, 2004

PAULA, D. P; Elaboração de Paisagens Contiguas ao Estuário do Rio Jaguaribe-CE. Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado acadêmico em Geografia do Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Ceara, UECE, 2006.

PECKENHAM JM, KAHL JS, MOWER B. Background Mercury concentrations in river water in Maine, U.S.A. *Environ Monit Assess* 89:129–152, 2003.

PIOLA, A. R.; MÖLLER JR, O. O.; PALMA, E. D. O impacto do Rio da Prata no Oceano Atlântico. *Revista Ciência Hoje*. v. 36, n. 216, p. 30-37, 2005.

PSAnalytical. *Merlin Plus/ Systems Users Manual*, Arthur House, Unit 3, Crayfields Industrial Estate, Main Road, St Pauls Cray, Orpington, Kent. BR5 3HP. UK, 2004.

RAVICHANDRAN M, Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review. *Chemosphere* 55: 319–331, 2004.

RAYMOND, PA & JE BAUER. Bacterial consumption of DOC during transport through a temperate estuary. *Aqua.Micr.Ecol.*, v.22, p. 1-12. 2000.

RIVAS, M. P.; FORTUNATO, F. F.; SANTIAGO FILHO, A. L.; OLIVEIRA, F. C.; GATTO, L. C. S.; CUNHA, R. C. M. B.; BOAS, J. H. V.; PINTO, G. C. V. C. & SOKOLONSKI, H. H. *Diagnostico ambiental da Bacia do Rio Jaguaribe – Diretrizes gerais para a ordenação territorial*. IBGE, Salvador, 1999.

RODRIGUES, F. G. S. Dissertação de mestrado. Título: O agronegócio da carcinicultura marinha e conflitos sociais e ambientais de uso e ocupação do estuário do rio Jaguaribe no município de Aracati-CE. Universidade Federal do Ceará. 122p, 2007.

SCHROEDER, W. H.; YARWOOD, G.; NIKI, H. Transformation processes involving mercury species in the atmosphere: results from a literature survey. *Water Air and Soil Pollution*, v.56, p.653-666, 1991.

SHROEDER, W. H.; MUNTHE, J. Atmosphere mercury – An overview. *Atmospheric Environment*, v.32, n.5, p. 809-822, 1998.

SOARES, A.M.L. Análise temporal do crescimento da carcinicultura marinha no estuário do Rio Jaguaribe-Ce. In: XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto- SBSR, Florianópolis-SC., 2007.

SOARES, T. C. M.; COUTINHO, D. A.; LACERDA, L. D.; MORAES, M. O.; RABELO, M. F. Mercury accumulation and metallothionein expression from aquafeeds by *Litopenaeus Vannamei* Boone, 1931 under intensive aquaculture conditions. *Brazilian Journal Biology*., v.71, n.1. p.131-137, 2011.

SOLOMONS, W.; FORSTNER, U. *Metals in the Hydrocycle*. Berlin Springer – Verlag, p.349, 1984.

STEIN, E. D.; COHEN, Y.; WINER, A. M. Environmental distribution and transformation of mercury compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.26, n.1, p.1-43, 1996.

STORDAL, M.C., GILL, G.A., WEN, L-S., SANTOSCHI, P.H. Mercury phase speciation in the surface waters of three Texas estuaries: importance of colloidal forms. *Limnology and Oceanography* 41, 52}61, 1996.

STUMN, W.; MORGAN, J.J. *Aquatic Chemistry*. 2 nd Ed. New York, John Wiley & Sons, inc.,780p, 1981

UNEP CHEMICALS. *Current exposure and impacts of mercury on human health*. In: Global mercury assessment. Switzerland: UNEP. chap. 4. Disponível em: <<http://www.chem.unep.ch/mercury/WGmeeting/revreport-Ch4.pdf>>. Acesso em: setembro de 2010.

U.S.EPA, Water quality standards, establishment of numeric criteria for priority toxic pollutants, state's compliance, final rule, 1992.

VERÍSSIMO, M. F., L. S. aand MEDEIROS, J. E. SOUZA, & F. T. B. Andrade, Avaliação da potencialidade hídrica e mineral do médio-baixo Jaguaribe (Ce). Fortaleza, cprm edição, 89 pp, 1996.

WOLGEMUTH, K.; BROECKER, W.S. Barium in sea water. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 8, p. 372-378, 1970.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Inorganic mercury. Geneva, 1991. Environmental Health Criteria, n. 118. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc118.htm#PartNumber:3>>. Acesso em: Setembro de 2010

WORLD HEALTH ORGANIZATION, International standards for drinking water. Geneva, 1971.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, Mercury in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, 2005.

ZHENG, W.; KANG S.; FENG X.; ZHANG Q.; LI, C. Mercury speciation and spatial distribution in surface waters of the Yarlung Zangbo River, Tibet. *Geochemistry*. Vol.55 No.24: 2697–2703, 2010.