



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

JÉSSYCA HELLEN LIMA RIOS

**DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE METAIS EM
SEDIMENTOS ESTUARINOS DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO SOB
DIFERENTES ESTAÇÕES CLIMÁTICAS**

FORTALEZA

2018

JÉSSYCA HELLEN LIMA RIOS

DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE METAIS EM
SEDIMENTOS ESTUARINOS DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO SOB
DIFERENTES ESTAÇÕES CLIMÁTICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rozane Valente
Marins

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R453d Rios, Jéssyca Hellen Lima.

Distribuição e fracionamento geoquímico de metais em sedimentos estuarinos do semiárido brasileiro sob diferentes estações climáticas / Jéssyca Hellen Lima Rios. – 2018.
107 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2018.

Orientação: Profa. Dra. Rozane Valente Marins.

1. Metais-traços. 2. Partição geoquímica. 3. Mobilidade. I. Título.

CDD 551.46

JÉSSYCA HELLEN LIMA RIOS

DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE METAIS EM
SEDIMENTOS ESTUARINOS DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO SOB
DIFERENTES ESTAÇÕES CLIMÁTICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Rozane Valente Marins (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Prof. Dr. José Edvar Aguiar
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

*Á todos os estudantes,
pesquisadores, curiosos e
amantes das ciências marinhas.*

AGRADECIMENTOS

À Deus pela sabedoria e compreensão da vida.

À minha família, Keely, Antônio, Dion e Artur, que sempre me incentivaram a chegar até aqui com amor, alegria, compreensão, força, paciência e apoio. Amo vocês!

Aos familiares e amigos próximos, pela solidariedade durante toda esta etapa e pela força e amor que me deram para seguir.

À Professora e orientadora deste trabalho Dra. Rozane Valente Marins pela orientação, atenção, paciência, conselhos e conhecimentos compartilhados, de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho, além da confiança e incentivo à minha formação profissional durante estes dois anos. Agradeço imensamente.

Ao professor Luiz Drude de Lacerda pelo apoio e conhecimento compartilhados.

À toda família do Laboratório de Biogeoquímica Costeira pela ajuda, apoio, colaboração no desenvolvimento do trabalho. Além das risadas, carinho e conselhos nos momentos de descontração, alegria e aflição. Em especial: Ana Paula, Beatriz Araújo, César Barrios, Ingra Belmino, Isabelle Caracas, Isabel Cristina, Mariany Cavalcante, Raisal Siqueira, Thays Santos, Victor Lacerda. Meu muito obrigado de todo coração.

À coordenação e secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais (PPGCMTP) pela atenção e acolhimento, em especial aos Prof. Dr. Carlos Teixeira, Prof. Dr. Marcelo Soares e Isabella Abreu.

À professora Dra. Lidriana Pinheiro, pelo empréstimo da draga Van-Veen para coleta dos sedimentos.

A todos os professores do PPGCMTP pelos ensinamentos nessa etapa da minha formação acadêmica.

A todos os funcionários do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) pelo auxílio e amizade.

Aos professores da banca examinadora pela disponibilização do seu tempo, avaliando e realizando ricas observações ao aperfeiçoamento deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida, e ao Programa de Apoio à Pós-Graduação (PROAP) da UFC e Fundação de Amparo a pesquisa Cearense (FUNCAP – Projeto Pronex) pelo apoio financeiro a este projeto.

A todos que mesmo não tendo sido mencionados de alguma forma contribuíram para esta conquista.

“Everything is both simpler than we can
imagine and more entangled than we can
conceive”.

Johann Wolfgang von Goethe (1749–1832)

RESUMO

Os estuários são sistemas dinâmicos que desempenham um papel chave na acumulação e transporte de contaminantes, como os metais, do continente para o oceano. A distribuição, mobilidade e biodisponibilidade dos metais em sedimentos estuarinos são dependentes de fatores físico-químicos como pH, potencial redox, tamanho do grão, presença de carbonato, matéria orgânica e óxidos-hidróxidos de Fe-Mn, e eventos de ressuspensão. Este estudo investigou a distribuição e a partição geoquímica de metais (Cu, Zn, Al, Ba) nos sedimentos superficiais em duas estações climáticas do estuário do Rio Jaguaribe, localizado no semiárido do nordeste brasileiro, buscando determinar a origem e a influência dos carreadores geoquímicos sobre a mobilidade destes elementos. Para o fracionamento geoquímico foi aplicado o método de extração sequencial adaptado de Tessier em cinco formas geoquímicas: tróccavel, ligada aos carbonatos, ligados aos óxidos de Fe e Mn, ligados a matéria orgânica e fração residual. Em seguida, as amostras foram quantificadas em espectrômetro de absorção atômica de chama (AAS). O carbono orgânico total foi determinado pelo método de oxidação via úmida e o nitrogênio total pelo método Kjeldahl. Não houve diferença das concentrações totais dos metais entre os dois períodos. Os teores de Cu, Zn, Al apresentaram as concentrações diminuindo em direção a foz, já Ba mostrou uma tendência contrária na estação seca. As correlações geoquímicas indicaram que os metais Cu, Zn, Al apresentaram uma origem e mecanismos de transporte semelhantes ao longo do estuário, resultado confirmado pela predominância da fração residual nestes elementos e pelo fator de enriquecimento que apontou nenhum ou pouco enriquecimento. Os baixos teores nas frações mais lábeis (carbonática, redutível e oxidável) indicaram uma menor contribuição antropogênica, apresentando uma baixa mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade no estuário, ratificados pela utilização do índice CAR. O Ba, por sua vez, apresentou origem e mecanismos de transporte distintos dos metais e mostrou-se principalmente associado a fração carbonática, sendo o elemento que mais variou entre os pontos de coleta e estações climáticas.

Palavras-chave: metais-traços, partição geoquímica, mobilidade

ABSTRACT

Estuaries are dynamic systems that play a key role in the accumulation and transport of contaminants, such as metals, from mainland to the ocean. The distribution, mobility and bioavailability of metals in estuarine sediments are dependent on physicochemical factors such as pH, redox potential, grain size, carbonate, organic matter and Fe-Mn oxides-hydroxides, and resuspension events. This study investigated the distribution and geochemical partitioning of metals (Cu, Zn, Al, Ba) in the surface sediments of the Jaguaribe River estuary, located in the Brazilian northeastern semi-arid, in two climatic seasons, in order to determine the origin and influence of the geochemical carriers on the mobility of these elements. For the fractionation, it was applied and adapted geochemical sequential extraction method from Tessier extracting five geochemical forms: exchangeable, bound to carbonates, bound to Fe and Mn oxides, bound to organic matter and residual fraction. Metals were quantified by atomic absorption spectrometer (AAS). The total organic carbon (TOC) was determined by the wet oxidation method and total nitrogen by the Kjeldahl method. The Cu, Zn, Al showed concentrations decreasing towards the mouth of the estuary, whereas Ba showed a contrary trend in the dry season. The geochemical correlations indicated that Cu, Zn, Al presented a similar origin and transport mechanisms along the estuary, which was confirmed by the predominance of the residual fraction in these elements and the enrichment factors (EF) that indicated no or little enrichment. The lower proportion of labile fractions (carbonate, reducible and oxidizable) indicates a small anthropogenic contribution, low mobility, bioavailability and toxicity at the metals in the estuary, and were ratified by the use of the RAC index. Ba, in turn, presented origin and transport mechanisms distinct from the other metals and was mainly associated with the carbonate fraction, being the element whose concentrations varied between sampling points and climatic seasons.

Keywords: trace metals, geochemical partitioning, mobility

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização do estuário do rio Jaguaribe, estado do Ceará, NE do Brasil	33
Figura 2 – Média e desvio padrão das precipitações no baixo Jaguaribe entre 1961 a 2008	34
Figura 3 – Mapa da localização dos pontos amostrados no estuário do rio Jaguaribe.....	39
Figura 4 – Método de extração sequencial adaptado por Beltran et al (2010)	43
Figura 5 – Média mensal das precipitações pluviométricas observadas na região hidrográfica do baixo Jaguaribe no ano de 2016.....	49
Figura 6 – Variáveis hidroquímicas dos pontos amostrados do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016)..	51
Figura 7 – Variáveis hidroquímicas dos pontos amostrados do canal principal e secundários do estuário do Rio Jaguaribe na estação seca (dezembro/2016)	51
Figura 8 – Granulometria dos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do Rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016)	52
Figura 9 – Granulometria dos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação seca (dezembro/2016) .	53
Figura 10 – Variação do pH do sedimento em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe entre as estações chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	54
Figura 11 – Distribuição da concentração carbono orgânico total (%) em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe entre as estações chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	56
Figura 12 – Distribuição da concentração de nitrogênio total (%) em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe entre as estações chuvosa (março/2016) e seca(dezembro/2016)	56
Figura 13 – Distribuição da concentração de cobre ($\mu\text{g.g}^{-1}$) em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe entre as estações chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	60
Figura 14 – Distribuição da concentração de zinco ($\mu\text{g.g}^{-1}$) em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe entre as estações chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	60
Figura 15 – Distribuição da concentração de alumínio (%) em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe entre as estações chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	61
Figura 16 – Foto da cobertura do mangue no canal do Cumbe(a) e do Amor(b) no Estuário do Rio Jaguaribe (2016)	62

Figura 17 – Distribuição da concentração de bário ($\mu\text{g.g}^{-1}$) em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe entre as estações chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	64
Figura 18 – Resultados da extração sequencial do cobre em sedimentos superficiais do canal principal, canal do Cumbe(CC) e do Amor(CA) do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016) .	73
Figura 19 – Resultados da extração sequencial do zinco em sedimentos superficiais do canal principal, canal do Cumbe(CC) e do Amor(CA) do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016) .	76
Figura 20 – Resultados da extração sequencial do alumínio em sedimentos superficiais do canal principal, canal do Cumbe(CC) e do Amor(CA) do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016) .	79
Figura 21 – Resultados da extração sequencial do bário em sedimentos superficiais do canal principal, canal do Cumbe(CC) e do Amor(CA) do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016) .	80
Figura 22 – Fator de enriquecimento(FE) para os metais Cu, Zn, Al nos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	85
Figura 23 – Índice de geoacumulação para os metais Cu, Zn, Al e Ba nos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	87
Figura 24 – Código de avaliação de risco de mobilidade (CARM) para Zn e Ba nos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Emissão naturais e antrópicas de Cu e Zn discriminadas por fonte para o baixo Jaguaribe.....	36
Tabela 2 – Localização dos pontos amostrados no estuário do rio Jaguaribe .	38
Tabela 3 – Parâmetros da digestão em micro-ondas para metais em sedimentos	42
Tabela 4 – Classificação dos níveis do fator de enriquecimento(FE).....	46
Tabela 5 – Classificação do índice de geoacumulação (Igeo)	47
Tabela 6 – Classificação do código de avaliação de risco de mobilidade (CARM)	48
Tabela 7 – Teores de carbono orgânico total (%), nitrogênio total (%) e relação C:N em sedimentos superficiais do Rio Jaguaribe nas duas estações	55
Tabela 8 – Resultados da análise do material de referência NIST 1646A e limites de detecção para cada metal analisado com a metodologia analítica empregada	59
Tabela 9 – Concentração de Cu, Zn, Al e Ba em sedimentos superficiais (>63 µm) do Brasil.....	67
Tabela 10 – Matriz de correlação de Spearman para os dados hidroquímicos, metais e propriedades dos sedimentos do estuário do rio Jaguaribe em duas estações climáticas, chuvosa e seca (n=20). Os valores significativos de r se encontram em negrito.	68
Tabela 11 – Média e desvio padrão dos limites de detecção dos metais para a fração geoquímica.....	71
Tabela 12 – Concentrações das frações geoquímicas, soma das frações e recuperação da extração sequencial do cobre em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	72
Tabela 13 – Concentrações das frações geoquímicas, soma das frações e recuperação da extração sequencial do zinco em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	75
Tabela 14 – Concentrações das frações geoquímicas, soma das frações e recuperação da extração sequencial do alumínio em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	78
Tabela 15 – Concentrações das frações geoquímicas, soma das frações e recuperação da extração sequencial do bário em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	80

Tabela 16 – Diferentes limites guias de qualidade do sedimento (GQSs) e teores totais observados no estuário do rio Jaguaribe (CE).....	82
Tabela 17 – Fator de enriquecimento para Cu, Zn, Ba nos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	84
Tabela 18 – Valores do índice de geoacumulação para Cu e Zn nos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	86
Tabela 19 – Valores do código de avaliação de risco(CAR) do Zn e Ba nos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)	88

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	Comportamento geoquímico dos metais no estuário.....	18
2.2	Ocorrência e geoquímica dos metais cobre (Cu), zinco (Zn), alumínio (Al) e bário (Ba) na plataforma continental do Ceará	20
2.3	Partição geoquímica de metais em sedimentos estuarinos.....	23
2.4	Métodos de avaliação de poluição por metais	27
2.4.1	<i>Guias de qualidade do sedimento (GQSs).</i>	28
2.4.2	<i>Fator de enriquecimento (FE).</i>	28
2.4.3	<i>Índice de geoacumulação (IGEO).</i>	29
2.4.4	<i>Código de avaliação de risco de mobilidade (CARM)</i>	30
3	HIPÓTESE.....	31
4	OBJETIVOS	32
4.2	Objetivo geral	32
4.3	Objetivos específicos	32
5	ÁREA DE ESTUDO.....	33
5.1	Caracterização da bacia hidrográfica do rio Jaguaribe	33
5.2	Caracterização socioeconômica do estuário do rio Jaguaribe.....	35
6	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
6.1	Amostragem	38
6.2	Dados hidroquímicos.....	39
6.3	Propriedades dos sedimentos	39
6.3.1	<i>Análise textural</i>	40
6.3.2	<i>Determinação do pH</i>	40
6.3.3	<i>Determinação de carbono orgânico total</i>	40
6.3.4	<i>Determinação de nitrogênio total</i>	41
6.4	Determinação da concentração total de metais traços	42
6.5	Partição geoquímica dos metais em sedimentos	43
6.6	Quantificação dos metais.....	44
6.7	Validação da metodologia empregada	44
6.8	Avaliação de risco do sedimento.....	45

6.8.1	<i>Guias da qualidade do sedimento (GQSs)</i>	45
6.8.2	<i>Fator de enriquecimento (FE)</i>	45
6.8.3	<i>Índice de geoacumulação (Igeo)</i>	46
6.8.4	<i>Código de avaliação de risco de mobilidade (CARM)</i>	47
6.9	Tratamento estatístico	48
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
7.1	Hidroquímica no estuário do rio Jaguaribe	49
7.2	Propriedades dos sedimentos	52
7.2.1	<i>Análise textural</i>	52
7.2.2	<i>pH dos sedimentos</i>	53
7.2.3	<i>Carbono orgânico total, nitrogênio total e relação C:N</i>	54
7.3	Validação da metodologia utilizada na determinação dos níveis de metais em sedimentos superficiais.....	58
7.4	Concentração dos metais e padrão de distribuição nos sedimentos.....	59
7.5	Correlações geoquímicas.....	68
7.6	Partição geoquímica dos metais.....	71
7.6.1	<i>Cobre</i>	72
7.6.2	<i>Zinco</i>	75
7.6.3	<i>Alumínio</i>	78
7.6.4	<i>Bário</i>	79
7.7	Avaliação de risco dos sedimentos superficiais do estuário do rio Jaguaribe	82
7.7.1	<i>Guias de qualidade de sedimentos nacionais e internacionais (GQSs)</i>	82
7.7.2	<i>Fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (IGEO)</i>	84
7.7.3	<i>Código de avaliação de risco de mobilidade (CARM)</i>	87
8	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

Os estuários são ambientes de transição onde ocorre mistura de água doce continental e água salgada marinha, caracterizados por gradientes físico-químicos e alto valor biológico (MIL-HOMENS et al., 2014). O padrão de distribuição das águas, o volume de água doce, a amplitude da maré, e a evaporação dentro do estuário variam para cada estuário, tornando esse ambiente bastante singular e o que possibilita várias definições, baseados nestes diferentes parâmetros (McLUSCKY; ELLIOTT, 2004).

Estas zonas estão entre os ecossistemas marinhos mais produtivos do mundo e suportam funções essenciais como ciclos biogeoquímicos e movimentos de nutrientes, proteção da costa, melhoria da qualidade da água, manutenção da biodiversidade e produção biológica (LEVIN et al., 2001; MEIRE et al., 2005; CHAPMAN; WANG; CAEIRO, 2013). No entanto, estes ambientes sempre foram um foco para a colonização e desenvolvimento de atividades humanas como indústria, recreação, turismo, desenvolvimento de instalações de navegação, agricultura, aquacultura, habitação, mineração e silvicultura, estando sujeitos a contaminação por diversos tipos de poluentes (KHAN et al., 2014).

Nesse sistema de interface (continente-oceano), os sedimentos podem funcionar como depósito de contaminantes oriundos das atividades antrópicas, e fonte, caso as condições de retenção geoquímica sejam alteradas (ZHANG et al., 2014). A sedimentação de contaminantes em áreas estuarinas é um assunto de grande interesse ambiental devido a seu potencial tóxico sobre recursos biológicos, e indiretamente para a população humana devido ao consumo destes recursos (CHAKRABORTY et al., 2015). Avaliar a deposição de contaminantes no ambiente estuarino é, portanto, uma das formas mais eficientes de identificação do potencial de contaminação ambiental da região estuarina devido ao alto tempo de residência dos sedimentos, permitindo a integração dos impactos causados na bacia de drenagem adjacente (PAN et al., 2011).

Dentre os principais contaminantes lançados nos estuários estão os metais traços. A poluição por metais traços tem recebido atenção global devido a sua ubiquidade, potencial toxicidade, dificuldade de degradação e fácil acumulação (PAULA FILHO et al., 2015; ABREU et al., 2016; LI et al., 2017b). A distribuição espacial dos metais pesados nos sedimentos é geralmente resultado

de condições naturais (intemperismo químico e físicos de rochas), deposição atmosférica e fatores antropogênicos (mineração, construção, queima de combustível fóssil, águas residuais industriais, agricultura) (BIANCHI, 2007; SANTOLIN et al., 2015; TORO et al., 2016).

Conhecer a forma química ou a fração geoquímica ao qual o metal se encontra ligado aos sedimentos é essencial para avaliar tanto a origem quanto o potencial risco tóxico que o metal representa para as espécies aquáticas. Aliadas às propriedades intrínsecas do elemento químico metálico, as mudanças nas condições ambientais, como pH, potencial redox ou teor de matéria orgânica, podem fazer com que estes metais sejam transferidos ou mobilizados entre sedimentos e águas marinhas sobrejacentes, e alterarem os processos de partição geoquímica que são importantes para avaliar o impacto potencial sobre a biota aquática, como, por exemplo, alterar a mobilidade geoquímica e/ou a biodisponibilidade dos metais nos sedimentos (MARCOVECCHIO; FERRER, 2005; DUODU; GOONETILLEKE; AYOKO, 2017; GAO et al., 2018).

Portanto, apenas a informação sobre as concentrações totais de metais não é suficiente para avaliar o impacto ambiental dos sedimentos contaminados, porque o comportamento dos metais depende das diferentes formas químicas em que se encontram presentes nos sedimentos (íons, carbonatos metálicos, óxidos, sulfetos, compostos organometálicos facilmente intercambiáveis, íons em redes cristalinas de minerais) que irão determinar sua capacidade de mobilização e biodisponibilidade (MORILLO; USERO; GARCIA, 2004; PASSOS et al., 2010; BOTWE et al., 2017). Dessa forma, um dos critérios mais confiáveis para avaliação da mobilidade e disponibilidade de metais é a especiação do metal, realizada por meio do procedimento de extração sequencial do metal associado às diferentes frações geoquímicas (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979; CANUTO et al., 2013; PEJMAN et al., 2017).

Como grande parte dos estuários de regiões tropicais e regiões subtropicais são colonizados por manguezais, esses contaminantes inorgânicos podem ser depositados nesses ecossistemas (FONSECA; BAPTISTA NETO; SILVA, 2012; CHAUDHURI; NATH; BIRCH, 2014). Os sedimentos de mangue favorecem a retenção dos metais devido à riqueza em matéria orgânica, teor de argila e sistemas radiculares densos que podem capturar eficientemente os metais associados ao material particulado suspenso da coluna da água. Por fim,

altas taxas de sedimentação contribuem para a sedimentação definitiva de sulfetos metálicos e complexos orgânicos refratários (LACERDA, 1998; THANH-NHO et al., 2018).

No entanto, as mudanças no uso da terra na bacia hidrográfica, variações hidrológicas e eventos naturais e erosivos podem resultar em diferenças nas taxas de sedimentação dos manguezais (WANDERLEY et al., 2013). Aliado a isso, e em virtude da distribuição geográfica, estas áreas se tornam suscetíveis aos impactos das mudanças climáticas. Na costa semiárida do Nordeste brasileiro, a precipitação anual reduzida e o represamento dos rios causam alterações no volume de água e no transporte de sedimentos, o que têm aumentado a intrusão salina que junto ao aumento do nível do mar, têm sido responsáveis pela expansão dos manguezais e a migração destes em direção ao continente (GODOY; LACERDA, 2015).

Diante deste cenário, a importância do fracionamento geoquímico de metais nos sedimentos superficiais do Estuário do Rio Jaguaribe, é evidente. Uma vez que este estuário vem sendo fortemente afetado por mudanças no uso da terra e mudanças climáticas globais, sendo fundamental estimar o comportamento geoquímico dos metais em relação ao potencial de remobilização no caso dessas mudanças (LACERDA, MARINS, CAVALVANTE, 2017). É particularmente importante avaliar este processo ao longo da região estuarina impactada por distintas fontes antrópicas, nas estações seca e chuvosa, já que o estuário apresenta comportamento hidroquímico marcadamente diferenciado entre as duas estações, influenciando conseqüentemente a geoquímica sedimentar superficial (CAVALCANTE, 2015).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Comportamento geoquímico dos metais no estuário

Os estuários desempenham um papel fundamental nos ciclos biogeoquímicos de vários elementos essenciais e não essenciais, influenciando nos processos físico-químicos e biológicos. Além disso, o ciclo geoquímico dos metais é fortemente influenciado pelas atividades humana, sendo a estabilidade e a acumulação de metais nos sedimentos ao longo do tempo claramente relacionada com entradas antropogênicas de metais (CHEN, 2017b). Como esse ecossistema é uma região extremamente dinâmica, caracterizada por fortes gradientes físico-químicos, o ciclo de metais se torna ainda mais complexo no estuário do que em outros corpos d'água (COBELO-GARCÍA; PREGO, 2003).

Os metais de origem natural e antropogênica entram nos sistemas estuarinos por meio da associação ao material particulado em suspensão e dissolvidos na coluna d'água das águas fluviais ou marinhas, fontes pontuais (atividades portuárias, esgotos, aterro sanitários, efluentes urbano-industriais), fontes difusas (escoamento da superfície de estradas e áreas agropecuárias e de mineração) e por meio de deposição atmosférica (OLIVEIRA; MARINS, 2011; KHAN et al., 2014; MIL-HOMENS et al., 2014; MONDAL et al., 2018).

Uma vez no estuário, os metais encontram um ambiente caracterizado por fortes gradientes físico-químicos. A diversidade geomorfológica estuarina, juntamente com a descarga do rio e o regime das marés resulta em padrões distintos de circulação e estratificação, contribuindo para diferentes gradientes de salinidade, densidade, velocidade do fluxo e composição do material suspenso que constituem importantes influências na deposição sedimentar dos metais (ELLIOTT; MCLUSKY, 2002; SCOULLOS; BOTSOU, 2016; SCHETTINI; VALLE-LEVINSON; TRUCCOLO, 2017).

Os metais podem ser retirados das águas estuarinas e depositados sobre as superfícies dos sedimentos, por mecanismos de imobilização que incluem reações de complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos dissolvidos, reações de adsorção/dessorção sobre partículas suspensas inorgânicas e orgânicas, floculação e coagulação de espécies coloidais e particuladas, incorporação na estrutura de rede de minerais (como óxidos de Fe–Mn), e

precipitação formando espécies insolúveis (como sulfetos de metais) (JI, 2008; LIN et al, 2013; ZHANG et al., 2014; SCULLOS; BOTSOU, 2016; CHEN et al., 2016).

Esses processos são fortemente influenciados por variáveis ambientais e atributos do sedimento característicos da região, como carga do metal, pH, potencial redox, tamanho da partícula e as importantes fases de ligação com sulfetos, teor de carbonato, qualidade e quantidade da matéria orgânica e óxidos hidróxidos de Fe, Al e Mn, que irão influenciar a concentração, especiação, distribuição, acumulação e biodisponibilidade dos metais em sedimentos. Além disso eventos como ventos, marés, fluxo do rio, bioturbação, diagênese, e algumas atividades antropogênicas, como dragagem, podem também resuspender os metais novamente para a coluna d'água (SANTSCHI; LENHART; HONEYMAN, 1997; BIANCHI, 2007; SIMPSON et al., 2012; MAGESH et al., 2013; CHAKRABORTY et al., 2015; LA COLLA et al., 2015; ABREU et al., 2016).

A disponibilidade dos metais ligados fracamente aos compostos orgânicos ou inorgânicos apresentam uma maior toxicidade do que os metais em complexos estáveis (MONTEIRO, et al., 2016). Nesse sentido, conhecer a força de ligação com as quais os metais estão retidos nos sedimentos é importante para compreensão dos processos que podem promover a disponibilidade e/ou biodisponibilidade de metais de interesse ambiental.

A matéria orgânica natural (MON) é o ligante que mais influência na solubilidade, toxicidade e biodisponibilidade dos metais traços no sedimento (LU; ALLEN, 2002). Em geral, a sobrevivência e o crescimento dos organismos bentônicos são afetados pelas variadas propriedades do sedimento, sendo que as influências nos sedimentos são significativamente menores quando as concentrações de carbono orgânico são maiores. Embora, estes complexos sejam considerados estáveis, é importante observar que esses metais podem ser remobilizados no ambiente ao longo do tempo devido a degradação da matéria orgânica (ZHANG et al., 2014).

Estreitas ligações entre metais traços, como Cu, Zn, Cd, Hg, Ag e ligantes orgânicos têm sido observadas. Por outro lado, metais como Pb, Zn, Mn podem ter afinidade por colóides inorgânicos (SANTSCHI et al. 1997, VEGA:WENG, 2013; WANG; WANG, 2016; LUAN; VADAS, 2015; WANG et al., 2017a).

2.2 Ocorrência e geoquímica dos metais cobre (Cu), zinco (Zn), alumínio (Al) e bário (Ba) na plataforma continental do Ceará

Metais e compostos metálicos são constituintes naturais de todos os ecossistemas, movendo-se entre a atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera. Alguns metais são considerados nutrientes essenciais que são necessários em várias funções bioquímicas e fisiológicas. No entanto, em concentrações acima do nível ótimo, esses metais podem se tornar tóxicos. Outros metais, não possuem funções biológicas estabelecidas e são considerados metais não essenciais, e em concentrações acima do nível tolerado são tóxicos. (FÖRSTNER; WITTMANN, 1983; FLOREA; BÜSSELBERG, 2006; TCHOUNWOU et al., 2014).

Concentrações elevadas dos metais como, Hg, Cd, Pb, Cu e Zn, são frequentemente utilizados como indicadores de influência antropogênica e apresentam risco potencial para o ambiente natural, sendo considerados metais de interesse ambiental (CUCULIĆ et al., 2009). Dentre os metais, Cobre (Cu), Zinco (Zn), Alumínio (Al) e Bário (Ba) foram escolhidos para o estudo, visto que esses elementos são comumente encontrados em águas naturais ou residuárias e que podem acarretar riscos à saúde e ao meio ambiente (LIMA; MERÇON, 2011), além de apresentarem diferentes formas químicas e comportamentos geoquímicos distintos no ambiente estuarino.

O cobre (Cu) é um elemento ubíquo e micronutriente essencial presente em ecossistemas aquáticos. Este elemento é um metal de transição com quatro estados de oxidação: Cu^0 , Cu^{+1} , Cu^{+2} e Cu^{+3} . O íon cuproso Cu^+ e íon cúprico Cu^{+2} são encontrados na água e reagem complexando com formas inorgânicas e orgânica (óxidos, hidróxidos, carbonato, fosfato e materiais orgânicos). Os íons livres Cu^+ e Cu^{2+} estão entre as formas mais tóxicas para a vida aquática e a toxicidade diminui de acordo com a ordem de Cu^+ e $\text{Cu}^{2+} > \text{Cu}$ inorgânico e Cu orgânico (USEPA, 2016; JONES; BOLAM, 2007). A forma química deste metal no ambiente irá depender de fatores como pH, potencial redox (Eh), tipo de solo e sedimento, dureza da água e matéria orgânica (PEARSON et al., 2017).

O zinco (Zn), assim como o cobre, também é um elemento essencial e um metal de transição amplamente distribuído na natureza. O estado de oxidação predominante no meio natural é Zn^{2+} e portanto, não é encontrado livremente na

natureza, podendo formar compostos com outras espécies químicas como cloretos, óxidos, sulfatos e sulfetos (SILVA, 2003). No ambiente aquático, o zinco pode ser encontrado em várias formas químicas, como íons hidratados, complexos metálicos inorgânicos ou orgânicos (USEPA, 2006). Nos sedimentos de estuários com baixa salinidade, o zinco pode ser mobilizado devido à degradação da matéria orgânica ou deslocamento por cálcio e magnésio. O zinco também pode sofrer floculação em zonas de alta turbidez e acumular em sedimentos anaeróbicos (KHAN et al., 2014).

O alumínio (Al) é o terceiro metal mais abundante na crosta terrestre, entretanto não é essencial, e possui somente um estado de oxidação Al^{+3} , ocorrendo principalmente como óxidos e aluminossilicatos, e devido a esta característica apresenta comportamento conservador em ambientes marinhos, sendo usado como um normalizador das entradas naturais de metais (HERUT; SANDLER, 2006; WANG et al., 2016; USEPA, 2017).

Nos solos e sedimentos esse metal pode ocorrer como espécies solúveis, eletrostaticamente ligado a superfícies orgânicas e minerais, organicamente complexado, formando minerais não cristalinos, como polímeros de hidroxialumínio intermediários em minerais de argila, e como Al residual (integrado na rede de cristal de minerais do solo, principalmente silicatos) (PALLEIRO et al., 2017). A biodisponibilidade deste elemento depende das propriedades químicas da água como pH e carbono orgânico dissolvido. O pH mais ácido pode provocar a dissolução de complexos do alumínio e, portanto, torná-lo mais biodisponível. Uma maior oferta de carbono orgânico dissolvido pode-se ligar com o alumínio, formando complexos e reduzindo a biodisponibilidade deste metal) (GENSEMER et al., 2017).

O bário (Ba) é um metal alcalino-terroso com alta reatividade. Este elemento é encontrado em sedimentos marinhos com carbonatos, matéria orgânica, opala, oxi-hidróxidos de Fe e Mn, silicatos terrestres e barita (GONNEEA; PAYTAN, 2006). O sulfato de bário e carbonato de bário são os compostos mais comuns encontrados no ambiente, e possuem baixa ou nenhuma solubilidade na água. Já o hidróxido de bário, cloreto de bário e nitrato de bário são sais bastante solúveis em água. Condições tais como pH, Eh, capacidade de troca catiônica e a presença de sulfato, carbonato e óxidos metálicos irão afetar a partição do bário e seus compostos no meio ambiente.

Todos os sais de bário, exceto o sulfato, exibem uma solubilidade crescente com pH decrescente (ATSDR, 2007).

As concentrações de bário na água são determinadas pela solubilidade dos sais de bário e pela adsorção de bário nas partículas em suspensão. A medida que ocorre a mistura entre as águas fluviais e marinhas, o bário é susceptível a precipitar como um sal insolúvel, como, por exemplo na forma de sulfato ou carbonato de bário. A sua precipitação em sais de sulfato de bário é acelerada devido ao do alto teor de íons sulfato presente nas águas marinhas (WHO, 1990). A barita (BaSO_4) tem sido utilizada como um ótimo indicador de processos paleo-oceanográficos devido ao seu elevado tempo de residência em sedimentos da plataforma (LACERDA; MARINS, 2006).

Na plataforma continental do Ceará, Aguiar, Marins e Almeida (2007) quantificaram os teores totais de metais nos sedimentos e observaram que o Al tem a sua origem relacionada com os minerais silicatados, como feldspatos, provenientes de granitos pré-cambrianos, pertencentes ao embasamento geológico da região. O Zn possuiu origem silicástica, sendo liberado por processos intempéricos e controlado por elementos litogênicos como Al, Fe e Mn. As concentrações desses metais (Al, Zn) decrescem com o aumento da distância da zona costeira e foi observada a importância do aporte de materiais oriundos das bacias hidrográficas da região. No entanto, Cu e Ba apresentam-se fortemente associado às deposições carbonáticas marinhas, sugerindo fonte marinha para esses elementos.

Lacerda e Marins (2006) apresentaram padrões similares para os metais na plataforma Nordeste oriental. Contudo, diferentemente, os autores encontraram o Ba apresentando fortes correlações com Al e sugeriram a utilização deste metal como traçador de influência continental.

Aguiar et al. (2014) analisaram metais na plataforma continental do Ceará e encontraram resultados similares a Aguiar, Marins e Almeida (2007). Além disso, foi verificada maiores concentrações de Ba nos sedimentos da plataforma continental do Ceará em relação a outras regiões da plataforma continental brasileira. Os autores, através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, acoplada com a espectrometria de energia dispersiva (MEV/EDS), identificaram silicatos, óxidos, carbonatos e sulfatos na região ligados aos metais. A Barita (BaSO_4) esteve presente nos sedimentos e foi correspondente às altas

concentrações de Ba obtidas, corroborando com a interpretação geoquímica de dados de metais.

Oliveira (2012), analisou, por meio do método de extração sequencial, a partição de metais como Cu e Zn em metais dos sedimentos internos do estuário e da pluma estuarina do Rio Jaguaribe, e encontrou que estes metais estavam associados principalmente a matriz mineral, embora tenha sido observada a forte correlação com a matéria orgânica.

2.3 Partição geoquímica de metais em sedimentos estuarinos

A determinação das concentrações totais de metais nos sedimentos não é suficiente para poder prever precisamente a capacidade de mobilização potencial e a disponibilidade desses elementos para a contaminação da biota estuarina. As correlações geoquímicas dos metais com o substrato sedimentar podem ser alteradas através da mobilidade do íon metálico, que são regidas pelas mudanças das variáveis do meio sedimentar ou da interface sedimento-água causadas por fatores naturais ou antrópicos, tais como a influência das marés e descargas de efluentes com características hidroquímicas distintas das águas estuarinas (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002; PASSOS et al., 2010; OKORO; FATOKI, 2012; ISLAM et al., 2015).

Na ausência de influências antropogênicas e próximo as fontes de rochas naturais, os metais traços nos sedimentos encontram-se principalmente associados aos silicatos e minerais primários e, logo, têm mobilidade limitada. Durante o transporte e deposições ao longo da bacia de drenagem devido aos processos intempéricos, a forma e distribuição de metais nos sedimentos é alterada. Isto também pode acontecer quando há novas entradas de metais para a bacia de drenagem e novas associações com os carreadores geoquímicos podem ocorrer. Assim, os metais podem passar a serem encontrados principalmente nas formas trocáveis por íons, ligada aos óxidos de Fe-Mn solúveis, associados a matéria orgânica e aos carbonatos (PASSOS et al., 2010, ZHANG et al., 2014; NAJAMUDDIN et al., 2016). Desta forma, é importante identificar as fases geoquímicas as quais os metais estão associados e distribuídos, avaliando mobilidade e o potencial tóxico desses metais, por meio do fracionamento químico (KERSTEN; FORSTNER, 1986).

A partição geoquímica ou fracionamento químico é medida mais útil do que a concentração total de metais nos sedimentos, e pode ser realizada através do método de extração seletiva e/ou sequencial que fornece informação detalhada sobre a origem, modo de ocorrência, potencial de disponibilidade biológica, física e química, mobilização e transporte de metais (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979; GAO et al., 2018).

O procedimento simula a mobilização e retenção dessas espécies no ambiente sedimentar natural, utilizando mudanças nas condições ambientais, tais como pH, potencial redox e degradação da matéria orgânica. A extração seletiva do metal ocorre em diferentes frações físico-química do material, usando reagentes específicos como eletrólitos inertes, ácidos fracos, agentes redutores, agentes oxidantes e ácidos minerais fortes (RAURET, 1998; BACON; DAVIDSON, 2008). Existem diversas metodologias de extração sequencial para fornecer informações sobre as fases químicas em sedimentos estuarinos e marinhos.

O método de extração sequencial elaborado por Tessier, Campbell e Bisson (1979) é bastante conhecido e foi amplamente aplicado por pesquisadores em vários tipos de ambientes (BELTRAN et al., 2010; WANG et al., 2010, CHAKRABORTY, 2012; FERNANDES; NAYAK, 2015; NAJAMUDDIN et al., 2016; PEJMAN et al., 2017). A metodologia consiste na extração de cinco fases geoquímicas: trocável, ligada a carbonatos, ligada aos óxidos de ferro e manganês, ligada a matéria orgânica e a residual.

A fração trocável envolve metais que se encontram adsorvidos na superfície do material por uma interação relativamente fraca, e os metais são liberados por simples mudanças iônica na água, sendo facilmente móveis e disponíveis para a biota. Em geral, essa fração é obtida com o uso de soluções salinas diluídas, como cloreto de magnésio ou acetato de sódio (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002; OKORO; FATOKI, 2012; OLIVEIRA, 2012, PALLEIRO et al., 2016).

A fração ligada aos carbonatos tende a ser mais adsorvente para metais. Esta fração é sensível às mudanças de pH, e a liberação de metal ocorre através da dissolução da fração do material sólido em pH próximo de 5. A solução geralmente utilizada é o tampão de ácido acético e acetato de sódio (GLEYZES; TELLIER; ASTRUC, 2002, CASALINO et al., 2013).

Os metais ligados aos óxidos de Fe e Mn são particularmente suscetíveis a condições anóxicas, de modo que uma solução capaz de dissolver sais óxidos insolúveis é usada em terceiro lugar. O cloridrato de hidroxilamina em meio de ácido nítrico e o tampão de ácido oxálico/oxalato de amônio em pH igual a 3 são reagentes bastante utilizados para lixiviar a fração facilmente redutível. (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002; ZIMMERMAN; WEINDORF, 2010).

A fração ligada a matéria orgânica em condições de oxidação pode levar a um liberação de metais traços solúveis ligados a este componente. O processo de complexação e adsorção são as principais fontes no qual o metal traço pode estar associado ao material orgânico sedimentar. A provável ordem decrescente de força de ligação para os íons metálicos com a matéria orgânica é: Hg> Cu> Pb> Zn> Ni> Co. Assim, reagentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, são frequentemente utilizados para extrair os metais associados a essa fração (GLEYZES; TELLIER; ASTRUC, 2002; FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002; OKORO; FATOKI, 2012).

Por fim, a fração residual consiste em metais incorporados nas estruturas cristalinas de minerais primários e secundários. Esta fase é a mais difícil de remover e requer o uso de ácidos fortes para quebrar estruturas de silicato, por consequência são geralmente muito menos tóxicas para organismos em meio aquático. Em ambientes naturais, essa fração só pode ser mobilizada como resultado de intemperismo, o que pode causar efeitos a longo prazo. (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002; ZIMMERMAN; WEINDORF, 2010; PALLEIRO et al., 2016).

Outro método de extração bastante utilizado na literatura é padrão europeu de extração sequencial BCR harmonizado em três estágios (SHAIKE; NATH; BIRCH, 2014; CORDEIRO et al., 2015; BONNAIL, et al., 2017; BOTWE et al., 2017; MAO et al., 2017; GAO et al., 2018). A principal diferença dessa metodologia em relação a de Tessier, Campbell e Bisson (1979) é que as duas primeiras etapas do esquema Tessier foram substituídas por um único passo. Além disso, maiores quantidades de amostras e volumes de extrato foram utilizadas para permitir uma amostragem mais representativa e evitar algumas dificuldades analíticas associadas ao uso de pequenos volumes de extrato (BACON; DAVIDSON, 2008; ZIMMERMAN; WEINDORF, 2010).

Para determinar o método de extração mais apropriado para análise das amostras, diante a variedade de metodologias existentes, deve-se levar em consideração alguns fatores, incluindo o tipo de sedimento, o nível de contaminação e os métodos de comparação de resultados, bem como os potenciais problemas ou as limitações associados a um procedimento específico (OKORO; FATOKI, 2012; ZIMMERMAN; WEINDORF, 2010).

Wang et al. (2010), usando o protocolo de Tessier, investigou a distribuição e especiação dos metais Cd, Cu, Pb, Fe e Mn nos sedimentos superficiais da Baía de Jinzhou, Nordeste da China. Nos resultados foi observado que o Cd nos sedimentos representava um alto risco de contaminação para os ambientes locais, pois de 39% a 61% das suas frações eram trocáveis. Chakraborty (2012) investigou a especiação química e distribuição de Co, Ni e Cu nos sedimentos estuarinos coletados da costa leste central da Índia, também seguindo um protocolo Tessier modificado. A análise indicou que os metais de transição formaram fortes complexos com a matéria orgânica presente nos sedimentos.

Cordeiro et al. (2015) para avaliar os processos de retenção de metais Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn, Hg em sedimentos estuarinos coletados da Baía de Guanabara, optaram pelo método de extração BCR e obtiveram as metais ligado as distintas frações, variando as concentrações destas nas distintas áreas da baía. Tramonte et al. (2018) também utilizou o mesmo método para analisar a mobilidade e a tendência de acumulação de Cu, Zn e Pb em testemunhos de sedimentos do sistema estuarino Cananéia-Iguape, sudeste do Brasil, entre os anos 1926 e 2008. O Pb apresentou os maiores teores nas frações lábeis.

Apesar da ampla aplicação dos métodos de extração sequencial de metais em sedimentos, poucos estudos têm observado a distribuição e fracionamento geoquímico de metais em sedimentos estuarinos com diferentes influências antrópicas em áreas tropicais, especialmente em regiões equatoriais e semiáridas. As informações são ainda mais escassas quando se fala em efeitos sazonais sobre o fracionamento geoquímico nessas áreas.

Em áreas tropicais, Najamuddin et al. (2016) realizou o fracionamento do geoquímico de Pb e Zn nos sedimentos superficiais sob duas estações distintas, seca e chuva, no estuário do rio Jeneberang, Indonésia, sujeito a fontes urbano-

industrial e rural. Os autores encontraram que os metais foram retidos principalmente na fração residual e que as concentrações das frações foram influenciadas pelas estações climáticas.

Em áreas semiáridas, os trabalhos de Passos et al. (2011), Oliveira (2012) e Canuto et al. (2013) são exemplos de fracionamento de metais realizados em sedimentos de estuários localizados no nordeste do Brasil. No entanto, em nenhum dos trabalhos realizados foi realizado o fracionamento geoquímico em duas estações distintas.

Passos et al. (2011) e Canuto et al. (2013) optaram pelo procedimento de extração sequencial europeu BCR, para o fracionamento de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, em amostras coletadas do estuário do rio Sergipe e rio do Sal, respectivamente. No estuário do rio Sergipe, área urbano-industrial, o Cd esteve em maior percentagem na fração extraível, Ni e Pb nas frações oxidável e redutível e Cr, Cu e Zn foram encontrados predominantemente na fração residual. Enquanto que no rio Sal, área urbano industrial em expansão, Cd e Pb estiveram principalmente ligados às três primeiras frações, enquanto Ni, Zn, Cu e Cr apresentaram porcentagens mais altas na fração inerte.

No Ceará, o trabalho de Oliveira (2012) foi o pioneiro na utilização da extração sequencial para sedimentos estuarinos. A autora realizou a partição geoquímica dos metais-traços (Cu, Zn, Pb, Ni, Fe, Mn) nos sedimentos superficiais estuarinos do rio Jaguaribe, utilizando o método de Ahnstrom e Parker (1999), com a finalidade de entender os processos geoquímicos de mobilização e/ou retenção que podiam alterar a contribuição do estuário para a região costeira. Todos os metais se apresentaram predominantemente retidos na fração residual.

2.4 Métodos de avaliação de poluição por metais

Entende-se que contaminação é a presença de um elemento acima dos seus valores naturais (*background*). Por sua vez, poluição é a contaminação que resulta ou pode resultar em efeitos biológicos adversos a biota (CHAPMAN, 2007). Dessa forma, uma série de procedimentos de avaliação da poluição por metais foram desenvolvidos e variam desde a simples comparação de teores à

métodos quantitativos baseados nas concentrações totais ou concentrações das frações disponíveis do elemento.

2.4.1 Guias de qualidade do sedimento (GQSs).

O potencial teor de um metal contido em sedimentos que pode causar poluição pode ser determinado usando-se guias de qualidade do sedimento (GQSs), que consistem em um conjunto de concentrações de metais considerados como valores limítrofes que podem causar efeitos biológicos adversos. Dessa forma, a contaminação do metal pode ser avaliada simplesmente comparando as medidas concentrações com as concentrações dadas pelos GQSs (DUNG et al., 2013).

Várias diretrizes de qualidade de sedimentos (GQSs) foram propostas nos últimos anos para proteger os organismos aquáticos que vivem próximos ou nos sedimentos e são elaboradas com base em um conjunto de dados de teores em sedimento e medidas de efeitos adversos à biota disponíveis na literatura (BUCHMAN, 1999; LONG et al., 1995; CCME, 2001). A partir destes dados, são identificados os intervalos em que as concentrações no sedimento foram raramente, ocasionalmente ou frequentemente associadas aos efeitos adversos à biota.

Como observado, este método é de simples aplicação e baixo custo, no entanto, uma das desvantagens do método é que não é considerado o efeito específico que pode ser causado à biota. Além disso, o conjunto de dados avaliados não são normalizados para fatores que podem influenciar a biodisponibilidade como tamanho de grão, carbono orgânico total e sulfetos ácidos voláteis (LONG et al., 1995, CCME, 2001).

2.4.2 Fator de enriquecimento (FE)

Os métodos quantitativos, por sua vez, baseiam-se nos índices de qualidade ambiental. Fator de Enriquecimento (FE) é usado como um método quantitativo para estimar o impacto antropogênico nos sedimentos, determinando se os metais são de processos de intemperismo natural das rochas ou se há indicação de fonte antropogênica.

O FE é a razão da concentração do elemento no sedimento e sua concentração de *background* geoquímico. Além disso, é inserido no cálculo a concentração de elemento de referência utilizado como normalizador para equilibrar as variações mineralógicas no sedimento (ZHANG; LIU, 2002; WANG et al., 2017b; GAO et al., 2018).

A normalização é usada com objetivo de compensar a variabilidade natural dos teores de metais nos sedimentos, de modo que qualquer contribuição de metal antropogênico possa ser detectada e quantificada. A concentração de elementos como alumínio (Al) ferro (Fe), escândio (Sc), lítio (Li), titânio (Ti) e Césio (Cs), além de parâmetros como matéria orgânica e tamanho de partícula podem ser utilizados para a normalização (LORING, 1991; CHEN; SELVARAJ, 2008).

As concentrações médias de metais no folhelho médio são frequentemente utilizadas como valores de *background* geoquímico, por ser uma rocha sedimentar predominante na crosta terrestre. No entanto, a utilização desses valores tem sido questionada, porque as composições dos lugares de amostragem do folhelho são específicas e diferentes de um lugar para outro. Para lidar com isso, o uso de valores de *background* regionais, calculados através da avaliação de teores em sedimentos depositados nas bacias sedimentares em eras pré-industriais, é sugerido (MARINS et al., 2004; ABRAHIM; PARKER, 2007; REIMANN; DE CARITAT, 2005).

O fator de enriquecimento tem sido utilizado em muitos estudos (OLIVEIRA, 2012; PAULA FILHO et al., 2015; WANG et al., 2017b; MAO et al. 2017; BOTWE et al., 2017; MONDAL et al., 2018), aplicado com diferentes elementos de normalização e valores de *background*. Independentemente do seu amplo uso, este método geral é criticado pela suposição da constância das proporções de metal/elemento de referência na natureza e por não levar em consideração as frações disponíveis dos metais (REIMANN; DE CARITAT, 2005).

2.4.3 Índice de geoacumulação (IGEO)

O índice de Geoacumulação (IGEO) é outra medida quantitativa simples de avaliar a pontencial poluição de metal em sedimentos, que é também

amplamente aplicada (MAGESH et al., 2013, ISLAM et al., 2015, SANTOLIN et al., 2015; TORO et al., 2016, LI et al., 2017c). Contudo, este método não considera a dimensão de grão e variabilidade geoquímica natural, devido à utilização de um único valor de referência, e tende a minimizar o grau de poluição devido ao uso de fator numérico (1,5) (DUNG et al., 2013).

2.4.4 Código de avaliação de risco de mobilidade (CARM)

O código de avaliação de risco de mobilidade (CARM) é um índice de avaliação do risco de mobilização de metais traços no ambiente aquático com base na fração geoquímica disponível dos metais. Este método revela, portanto, a intensidade da mobilidade metálica e avalia o risco potencial de liberação de metais e seu nível de disponibilidade. No entanto, a utilização deste método dificulta distinguir o valor natural do elemento em questão do conteúdo antropogênico (NAJAMUDDIN et al., 2016, PEJMAN et al., 2017, ZHANG et al., 2017)

Todos os métodos apresentados possuem vantagens e desvantagens, como visto. Portanto, é recomendado que a seleção de um método seja feita com base em critérios específicos do local e o objetivo da avaliação. O estabelecimento de diretrizes específicas, indicando qual método deve ser utilizado em determinadas circunstâncias seria um passo a frente para estabelecer métodos mais adequados para avaliação da poluição (DUNG et al., 2013).

3 HIPÓTESE

Os metais podem estar associados a diferentes suportes geoquímicos (orgânicos ou inorgânicos). A ciclagem de metais na interface água-sedimento pode vir a ser modificada de acordo com a qualidade do substrato sedimentar. Mudanças de variáveis físico-químicas alteraram a especiação, partição, mobilidade e disponibilidade destes elementos no sedimento. Dessa forma, espera-se que o potencial impacto antrópico causado por metais no estuário do semiárido sob cenário de mudanças climáticas globais seja alterado, visto que a maior intrusão salina associada ao barramento de rios modifica os parâmetros físico-químicos e altera a geoquímica sedimentar nas distintas estações do ano.

4 OBJETIVOS

4.2 Objetivo geral

O presente estudo tem como principal objetivo investigar a distribuição e mobilidade geoquímica dos metais (Cu, Zn, Al e Ba) em sedimentos de superfície do estuário do rio Jaguaribe sob distintas estações climáticas, buscando determinar a origem e a influência dos carreadores geoquímicos sobre a mobilidade destes elementos.

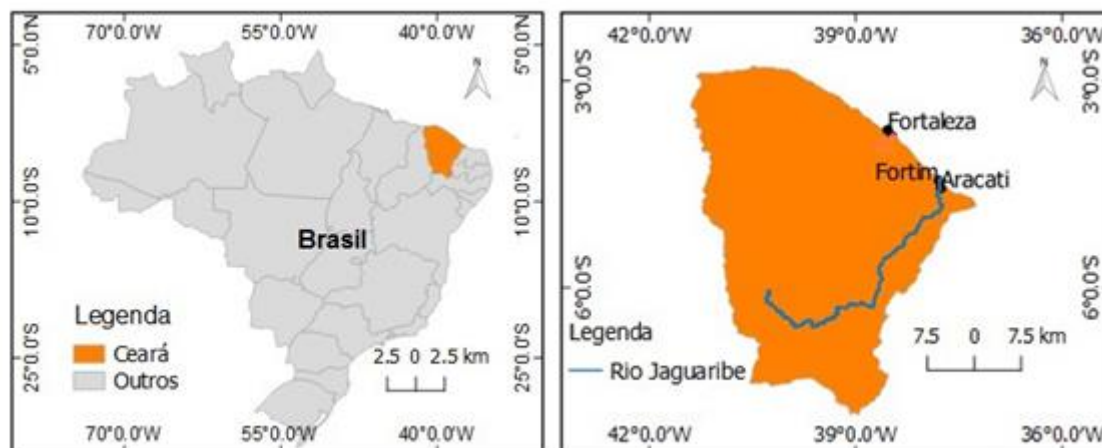
4.3 Objetivos específicos

- Determinar as concentrações totais dos metais cobre (Cu), zinco (Zn), alumínio (Al) e bário (Ba) em sedimentos superficiais ao longo do estuário do rio Jaguaribe em duas estações climáticas diferentes (seca e chuvosa);
- Quantificar os teores de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) no sedimento, afim de determinar a origem da matéria orgânica sedimentar e correlacionar estes com teores de metais no sedimento;
- Realizar o fracionamento geoquímico dos metais nos sedimentos ao longo do estuário e nas diferentes estações do ano, através do uso de extração seletiva sequencial para determinar a potencial mobilidade geoquímica dos metais;
- Avaliar os níveis de poluição e o risco ecológicos destes sedimentos por meio de Guias da qualidade do sedimento (GQSs), Fator de enriquecimento (FE), Índice de geoacumulação (Igeo) para a concentração total do metal; e Código de avaliação de risco de mobilização (CARM) para as frações geoquímicas dos metais.

5 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo do presente trabalho é o estuário do rio Jaguaribe localizado em área rural no estado Ceará, nordeste do Brasil, e está sob pressão de distintas influências antrópicas (Figura 1).

Figura 1 – Localização do estuário do rio Jaguaribe, estado do Ceará, NE do Brasil



Fonte: O autor. Elaborado pelo autor

5.1 Caracterização da bacia hidrográfica do rio Jaguaribe

A bacia hidrográfica do rio Jaguaribe está localizada no quadrante leste do estado do Ceará e drena uma área total de 76.000 km². Sua extensa área de drenagem é formada, à direita, pelos rios Carius, Salgado e Figueiredo e, à esquerda, pelos rios: Banabuiú e Palhano, desaguando no oceano Atlântico Equatorial (PANTALENA; MAIA, 2013).

O estuário do rio Jaguaribe está inserido na sub-bacia hidrográfica do Baixo Jaguaribe, a qual drena 13 municípios: Icapuí, Itaiçaba, Jaguaruana, Quixeré, Alto Santo, Aracati, Fortim, Ibicuitinga, Limoeiro do Norte, Morada Nova, Palhano, Russas e Tabuleiro do Norte (CEARÁ, 2009).

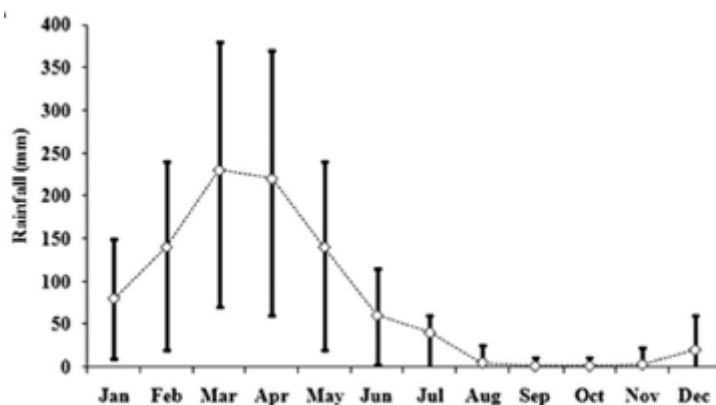
A bacia estuarina do Rio Jaguaribe apresenta como unidades geológicas e geomorfológicas os depósitos eólicos litorâneos, depósitos flúvio-aluvionares, formação barreiras, e o complexo cristalino (PAULA; MORAIS; PINHEIRO, 2006).

A vegetação do entorno do estuário do rio Jaguaribe é composta pelo: Domínio Fitogeográfico do Complexo Vegetacional da Zona Litorânea,

constituído pela vegetação pioneira Psamófila (Restinga) e pela Mata de Tabuleiro; Floresta Perenifólia Paludosa Marítima, que corresponde ao ecossistema de mangue, sendo típico de regiões estuarinas e apresentando influência fluviomarinha, sendo composta por *Rhizophora mangle* (mangue vermelho), *Laguncularia racemosa* (mangue branco), *Avicennia germinans* (mangue preto) e *Conocarpus erecta* (mangue botão); Floresta Estacional Semidecidual Aluvial, conhecida como mata ciliar com carnaúba e dicotiledôneas; e por fim a vegetação de Caatinga Arbustiva Aberta e Densa; Complexo Vegetacional da Zona Litorânea (SEMACE, 2016).

Com relação ao clima, a bacia está inserida em clima semiárido, marcado por dois períodos bem definidos: chuvoso e seco. A estação chuvosa começa no mês de janeiro e se estende até junho, sendo março e abril, os meses de maiores precipitações. A estação seca ocorre de julho a dezembro, sendo setembro, o mês com menor precipitação (Figura 2) (DIAS; CASTRO; LACERDA, 2013).

Figura 2 – Média e desvio padrão das precipitações no baixo Jaguaribe entre 1961 a 2008



Fonte: Retirado de Dias, Castro e Lacerda (2013).

Devido à má distribuição de chuvas e baixa precipitação durante o ano, a bacia do Jaguaribe é marcada pela construção de barreiras e açudes para abastecimento de água para a população. Entre 2011 e 2016, a região testemunhou um prolongado período de seca que resultou em uma drástica redução do volume de armazenamento de reservatórios artificiais. Por exemplo, o reservatório do Castanhão, o maior reservatório multiuso da região registrou uma queda de 88% para 27% da sua capacidade total de armazenamento de água entre 2010 e 2014 (SANTOS et al., 2016).

A construção da soleira de Itaiçaba também promoveu alterações significativas no estuário do rio Jaguaribe com redução da vazão de água doce para o interior do sistema estuarino alterando diretamente todo o mecanismo de erosão–transportes e sedimentação, interferindo no balanço sedimentológico (PAULA; MORAIS; PINHEIRO, 2006). Dias et al. (2016) observaram que as taxas de fluxo do rio Jaguaribe vêm decrescendo. Entre 1990 e 2006 apresentaram uma média de $24,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ com picos de até $251,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, o que indicou uma diminuição de até 10 vezes nas taxas de fluxo da bacia do rio Jaguaribe para o sistema estuarino. Esse decréscimo nos fluxos reflete o aumento do número de barragens na bacia e a variação das chuvas devido às mudanças climáticas globais.

Diante dessas características, estudos na bacia estuarina do rio Jaguaribe têm observado que a sazonalidade climática tem influenciado fortemente o aporte de água doce no canal estuarino, seguindo a climatologia regional, ocorrendo um maior volume de água doce na estação chuvosa. Enquanto que na estação seca, o estuário segue dominado por intrusão salina, devido à grande influência das marés, caracterizando o estuário como retentor de águas em épocas de seca regional, e aumentando a importância do controle de fontes antrópicas para o estuário durante esta estação, já que a renovação das águas estuarinas diminuiu devido ao predomínio das águas marinhas no sistema (DIAS; MARINS; MAIA, 2005a,b; DIAS et al., 2007; CAVALCANTE, 2015).

Dessa forma, avaliar as diferenciações na distribuição e fracionamento geoquímico de metais em sedimentos superficiais é importante, ao longo do estuário do rio Jaguaribe em duas estações distintas, já que mudanças hidrológicas provavelmente dominam a geoquímica dos sedimentos estuarinos (DIAS; MARINS; MAIA, 2009).

5.2 Caracterização socioeconômica do estuário do rio Jaguaribe

A região estuarina do rio Jaguaribe engloba os municípios de Fortim, Aracati e Itaiçaba, contando com uma população de cerca de 90 mil habitantes. As principais atividades econômicas da região, e conseqüentemente principais fontes antrópicas, são descarga de efluentes domésticos, deposição de

resíduos sólidos e escoamento superficial de áreas agropecuárias e aquicultura intensiva de camarão.

A aquicultura intensiva de camarão tem sido identificada como principal tensor de origem antrópica que vem degradando a bacia estuarina da região, principalmente, a zona do manguezal, através do lançamento dos rejeitos dos viveiros de camarão no estuário sem prévio tratamento. O estado do Ceará contribui com aproximadamente 60% da produção intensiva de camarão no nordeste brasileiro, e o rio Jaguaribe apresenta a maior produção do estado, contando com uma área de cultivo com cerca de 2100 hectares, distribuídos em 174 empreendimentos instalados, licenciados e não licenciados, sendo 122 somente na área restrita a bacia do estuário, envolvendo os municípios de Fortim, Aracati e Itaiçaba (PAULA; MORAIS; PINHEIRO, 2006; OLIVEIRA, 2012; COSTA et al., 2013).

Lacerda et al. (2004) estimaram a emissão natural e antrópica anual de Cu e Zn para o estuário (Tabela 1).

Tabela 1 – Emissão naturais e antrópicas de Cu e Zn discriminadas por fonte para o baixo Jaguaribe

Fontes Naturais	Cu (t. Ano⁻¹)	Zn (t. Ano⁻¹)
Deposição Atmosférica	0,92	3,04
Denudação dos solos	2,3	5,0
Total	3,22	8,04
Fontes Antrópicas		
Águas residuais	0,27	0,70
Runoff Urbano	0,016	0,68
Resíduos sólidos	0,59	1,97
Agropécuaária	8,53	1,77
Carcinicultura	<0,01(0,36*)	<0,01(1,20*)
Total	9,40	5,12
ΣFontes Naturais e Antrópicas	13,16	12,62

*Valores em Kg.ano⁻¹

Fonte: Lacerda et al. (2004). Elaborada pelo autor

É possível observar que no caso do cobre, as fontes antrópicas são mais importantes para o rio do que as fontes naturais, representando 74% do Cu exportado para a bacia estuarina. Já o zinco, ocorre o comportamento inverso,

as fontes naturais representam 61% do Zn exportado para bacia. Com relação as fontes antrópicas, a agropecuária representa a principal fonte de Cu para o estuário. Para o zinco, as principais fontes são os resíduos sólidos e agropecuária. No entanto, é importante observar que estes dados de emissões de metais são referentes à 2004, apontando para o fato de que as emissões de metais provavelmente podem ter sido alteradas até o presente momento.

Lacerda, Santos e Madrid (2006) afirmam que embora a aquicultura intensiva de camarão contribua com descargas relativamente pequenas para o estuário em comparação com outras fontes, a atividade apresenta os maiores fatores de emissão de Cu por unidade de área na região. Além disso, os efluentes desta atividade são diretamente eliminados nas águas estuarinas e a área de cultivo de camarão cresceu cerca de 820 hectares em 2000 para 1640 hectares em 2006, sendo maior que a taxa de crescimento da população urbana, tornando as emissões da carcinicultura mais significativas que outras fontes (COSTA; LACERDA, 2014, MARINS et al., 2011). Não há estimativas das emissões de alumínio e bário para a região.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido com auxílio financeiro e logístico do Laboratório de Biogeoquímica Costeira no Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR)/UFC, onde ocorre também toda a realização do trabalho prático com recursos de Projeto Pronex e PQ/CNPq coordenado pela orientadora desta dissertação.

6.1 Amostragem

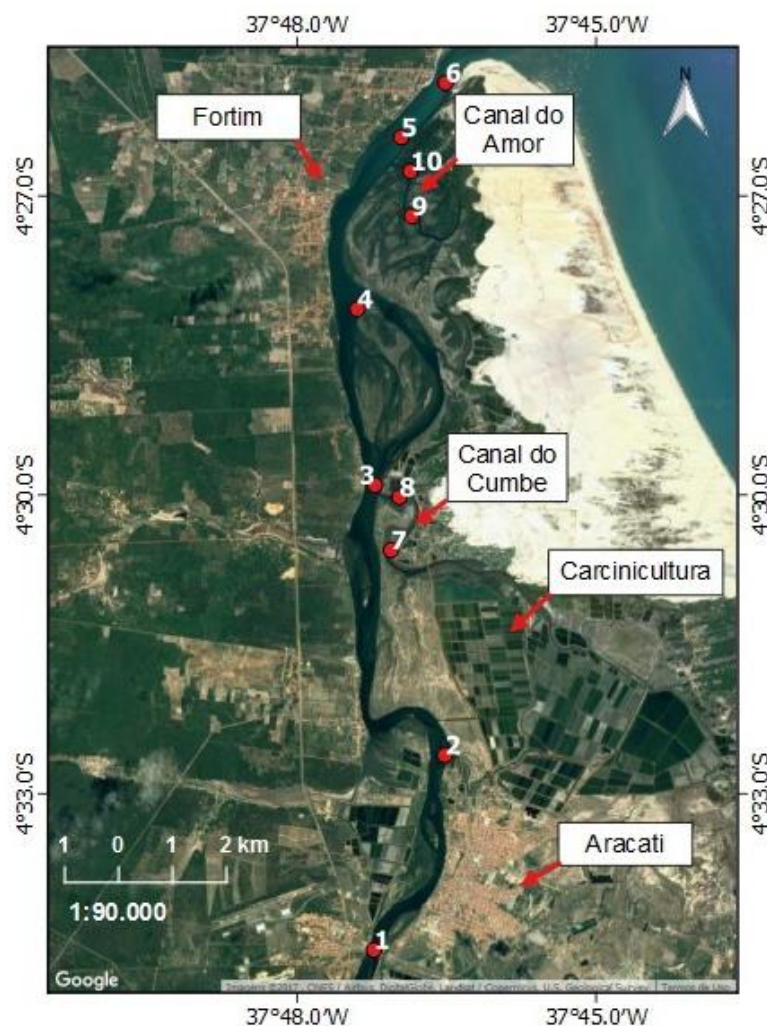
As amostragens foram realizadas nos meses de março (estação chuvosa) e dezembro de 2016 (estação seca) no estuário do rio Jaguaribe. Ao total, foram coletados 10 pontos, sendo 6 distribuídos no canal principal, 2 em canal que recebe efluentes da carcinicultura (Canal do Cumbe), e 2 em canal sem fontes antrópicas (Canal do Amor) (Tabela 2, Figura 3).

Tabela 2 – Localização dos pontos amostrados no estuário do rio Jaguaribe

Ponto	Latitude	Longitude	Observações
1	4° 34' 33.276" S	37° 47' 13.884" W	Ponte da Br 304
2	4° 32' 37.032" S	37° 46' 31.224" W	Aracati
3	4° 29' 54.204" S	37° 47' 13.308" W	Jardim Alto (Raimundinho)
4	4° 28' 8.148" S	37° 47' 24.000" W	Ilha do Caldaleiro
5	4° 26' 24.648" S	37° 46' 57.540" W	Foz
6	4° 25' 51.852" S	37° 46' 30.828" W	Barra do Rio
7	4° 30' 33.444" S	37° 47' 3.696" W	Canal do Cumbe(meio)
8	4° 30' 1.512" S	37° 46' 58.620" W	Canal do Cumbe(saída)
9	4° 27' 12.204" S	37° 46' 51.204" W	Canal do Amor(meio)
10	4° 26' 45.132" S	37° 46' 51.996" W	Canal do Amor(saída)

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 3 – Mapa da localização dos pontos amostrados no estuário do rio Jaguaribe



Fonte: Google Earth. Elaborado pelo autor.

6.2 Dados hidroquímicos

Durante cada amostragem, os dados hidroquímicos de salinidade (US), condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), O_2 dissolvido ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e %) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e pH foram obtidos *in situ* com sonda multiparamétrica YSI.

6.3 Propriedades dos sedimentos

No que diz respeito aos sedimentos, estes foram retirados em duplicatas com a utilização de Van-Veen e acondicionados em sacos plásticos limpos, identificados e conservados em isopor com gelo, até serem levados ao laboratório onde as amostras foram refrigeradas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ao início do

procedimento de análise, as amostras foram levadas a estufa a 60 °C até a secagem completa do material. Após a secagem, as amostras foram desagregadas com auxílio de almofariz e pistilo, e em seguida foi realizado o quarteamento da amostra garantindo a homogeneização destas.

6.3.1 Análise textural

A análise textural foi realizada por peneiramento utilizando agitador mecânico (*rot-up*) por vinte minutos onde cada amostra passou por conjunto de doze peneiras com abertura que variam de 7 a 230 Mesh, em duplicata. Nesse processo, as frações cascalho (> 2,00 mm), areia (de 0,062 mm a 2,00 mm) e finos (silte + argila, < 0,062 mm) foram separadas para análises necessárias.

6.3.2 Determinação do pH

O pH dos sedimentos foi determinado na fração com pHmetro ORION modelo 250, calibrado com soluções de pH 4 e 7, após adição de 25 mL de água destilada a 10 cm³ de sedimento, cuja mistura ficou sob agitação por 1 minuto seguida de repouso por 1 hora. Em seguida, a solução foi agitada novamente dando início as medidas de Ph (SILVA, 1999).

6.3.3 Determinação de carbono orgânico total

O carbono orgânico total (COT) do sedimento foi determinado por oxidação via úmida nas frações finas (<0,063 mm) do sedimento utilizando o método de Mendonça e Matos (2005).

Nesse método, o carbono da matéria orgânica da amostra é oxidado por solução oxidante em meio ácido. No procedimento, foram adicionados a 0,1 g de amostra (<0,063 mm) 5 mL de solução K₂Cr₂O₇ 0,167 mol.L⁻¹ e 7,5 ml de H₂SO₄ concentrado. A mistura foi aquecida durante 30 minutos a 170°C em bloco digestor. Em seguida, o conteúdo de cada tubo foi transferido para erlenmeyes e aferido com água destilada até um volume final de aproximadamente 80 mL. Foram adicionadas 4 gotas de solução indicadora de ferroína. Em seguida, ocorreu a titulação pelo sulfato ferroso amoniacal (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O) 0,2

mol.L⁻¹. Foram elaborados 6 brancos controles, sendo três com aquecimento e três sem aquecimento.

A Equação 1 e 2 foram utilizadas para quantificar o Carbono Orgânico Total (COT):

$$A = [(V_{ba} - V_{am}) \cdot (V_{bf} - V_{ba}) / V_{bf}] + (V_{ba} - V_{am}) \quad \text{Equação (1)}$$

$$COT(\%) = \frac{(A)(\text{molaridade Sulf.Ferroso})(3)(100)}{\text{peso amostra(mg)}} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

V_{ba} → Volume gasto na titulação do branco com aquecimento;

V_{bf} → Volume gasto na titulação do branco sem aquecimento;

V_{am} → Volume gasto na titulação da amostra;

3 → Resultado da relação entre o número de mols de Cr₂O₇⁻ que reagem com Fe²⁺(1/6), multiplicado pelo número de mols de Cr₂O₇⁻ que reagem com o C⁰(3/2), multiplicado pela massa atômica do C (12);

100 → Fator de conversão de unidades de mg.mg⁻¹ para (%)

6.3.4 Determinação de nitrogênio total

Essa metodologia baseia-se no método de Kjeldahl, que é fundamentado na conversão do N orgânico (R-NH₂) à NH₄⁺ por meio de digestão sulfúrica, e a dosagem deste por meio da quantidade de NH₃ liberado pela destilação em meio alcalino utilizando o método descrito por Mendonça e Matos (2005).

Para o procedimento, foram pesados 0,1 g de sedimento (<0,063 mm) e adicionado 0,7 g de mistura de digestão (Na₂SO₄, CuSO₄.5H₂O) diluída em 2,0 ml H₂SO₄ concentrado. As amostras foram levadas ao bloco digestor com temperatura inicial de 250 °C durante 15 a 20 minutos. Depois, foi elevado a 350 °C e após clareamento das amostras (amarelo-esverdeado), manteve-se a 350–375 °C por 2 horas. Depois o tubo foi conectado ao destilador e adicionado vagorosamente 10 mL de NaOH 10 mol.L⁻¹. A amostra foi destilada em 5 mL de solução indicadora de ácido bórico de uma cor avermelhada. Após coletar 50 mL de destilado, a solução foi titulada com HCl 0,02 mol.L⁻¹. O ponto de viragem acontece quando a solução passa de coloração de verde para rósea. Os valores

do nitrogênio total no sedimento foram calculados pela equação 3 descrita a seguir:

$$NT(\%) = \frac{(V_{am} - V_{br}) \cdot [H^+] \cdot 1,4}{\text{peso amostra}(g)} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

V_{am} = volume de HCl gastos na titulação da amostra

V_{br} = volume de HCl gastos na titulação do branco

$[H^+]$ = Concentração real do HCl (mol.L^{-1})

1,4 = peso equivalente do N (14) dividido por 10 (conversão de g.kg^{-1} para %)

6.4 Determinação da concentração total de metais traços

As análises para determinação de metais traços foram realizadas em amostras que apresentaram de forma quantificável a fração < 0,063 mm. A fração < 0,063 mm foi escolhida por ser a mais importante para processos de adsorção e transporte de metais, em função da sua área superficial maior e da composição geoquímica especial (ZHANG et al., 2014).

Para a determinação dos metais foram pesados cerca de 0,5 g de amostra ao décimo de mg, em tubos digestores de teflon, fazendo-se a duplicada de cada amostra. Para a extração pseudototal, utilizou-se 10 ml de HNO_3 : HCl 1:3 (água régia), segundo o método adaptado USEPA 3051A usado por Oliveira (2012), em digestor de micro-ondas MARSPress-CEM. As especificações da digestão em microondas encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros da digestão em micro-ondas para metais em sedimentos

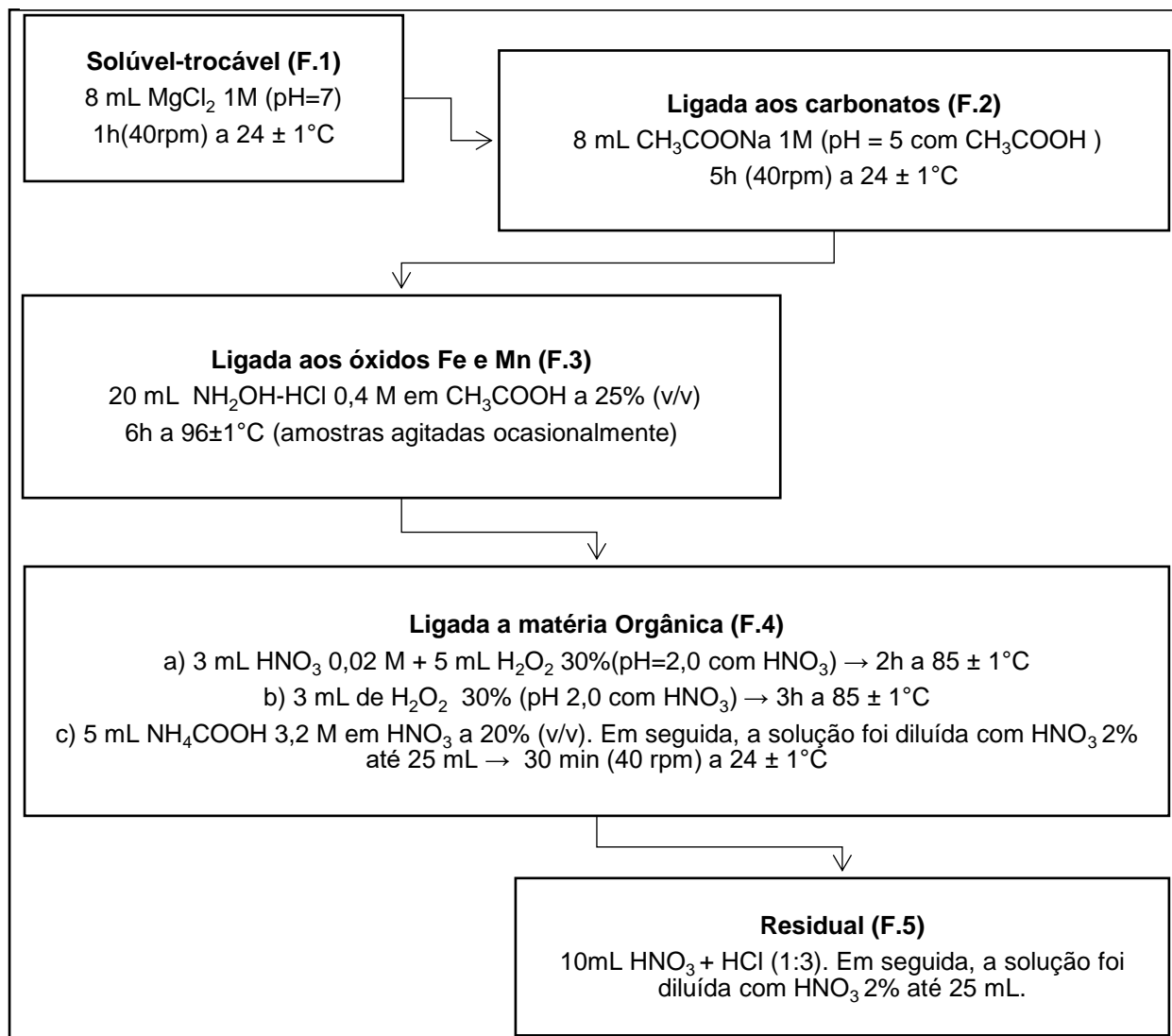
Estágio	Potência (w)	Temperatura (°C)	T_{rampa} (min)	T_{hold} (min)
1	1600	175	10	20

Fonte: Elaborado pelo autor

6.5 Partição geoquímica dos metais em sedimentos

Para a partição geoquímica dos metais em sedimentos estuarinos, optou-se pelo procedimento de extração sequencial de metais detalhado por Beltran et al. (2010) adaptado com base na metodologia de Tessier, Campbell e Bisson (1979). Inicialmente foram pesadas aproximadamente 1,5 g de sedimento na fração fina (<0,063mm), e em seguida iniciada a adição de reagentes (Figura 4). Após cada passo de extração, os resíduos sólidos foram centrifugados durante 10 minutos a 10.000 RPM. O sobrenadante foi transferido para recipientes de polietileno. Em seguida, o resíduo foi lavado com 8 ml de água e centrifugado novamente. Após a centrifugação, este segundo sobrenadante foi transferido para os tubos e estes selados até à análise.

Figura 4 – Método de Extração sequencial adaptado por Beltran et al (2010)



Fonte: Elaborado pelo o autor a partir de BELTRAN et al (2010).

6.6 Quantificação dos metais.

A quantificação final da concentração dos metais foi realizada por espectrômetro de absorção atômica de chama (ASS), em equipamento marca Shimadzu, modelo AA 6200. Para, Zn e Cu, a chama utilizada foi composta pela mistura de gás acetileno (combustível) e ar (oxidante). Para o Al e Ba, por ser capaz de formar óxidos bastante estáveis, foi utilizado óxido nitroso, ao invés do ar, como oxidante. No entanto, o Ba é ionizado de 80-90% nessa chama, sendo necessário a adição de 5 g/L KCL as soluções de calibração e amostras, para minimizar os efeitos de ionização (WELZ; SPERLING, 1999).

A Concentração do metal [M] analisado é dada pela Equação 4:

$$[M] = (C \times V \times F) \div m \quad \text{Equação (4)}$$

C = concentração em ug.ml⁻¹ obtida através da curva de calibração

V = volume total do extrato

F = fator de diluição

m = massa do sedimento

6.7 Validação da metodologia empregada

O limite de detecção do equipamento (Equação 5) foi calculado através do desvio padrão estimado entre os eixos (x, y) da curva de calibração multiplicado pelo fator três, e em seguida dividido pela sensibilidade da reta de regressão obtida da curva de calibração (MILLER; MILLER, 2010).

$$LD_{\text{equipamento}} = \frac{(s \cdot 3)}{S} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

s = desvio padrão estimado entre os eixos(EPADYX)

S = sensibilidade da reta da regressão linear da curva de calibração

3 = fator correspondente ao nível de confiança de 98%.

Para validação do método de digestão total empregado foram digeridos juntamente com as amostras material de referência certificado pelo *National Institute of Standard and Technology – NIST, NIST 1646a* (sedimento estuarino) de referência em duplicata.

A recuperação da extração sequencial foi testada pela comparação das concentrações obtidas na extração pseudototal ($M_{EXTRAÇÃO\ PSEUDOTOTAL}$) e a soma das concentrações das frações obtidas em cada etapa da extração sequencial ($M_{FRAÇÃO}$) (Equação 6).

$$Recuperação(\%) = \frac{\sum M_{FRAÇÕES}}{M_{EXTRAÇÃO\ PSEUDOTOTAL}} \times 100 \quad \text{Equação (6)}$$

6.8 Avaliação de risco do sedimento

6.8.1 Guias da qualidade do sedimento (GQSs)

As concentrações dos metais deste trabalho foram comparadas com os valores delimitados pelo guia de qualidade do sedimento canadense (CCME, 2001) e pela resolução do CONAMA 454/2012 (BRASIL, 2012), afim de avaliar a qualidade dos sedimentos do estuário do Rio Jaguaribe. Em geral, essas classificações são divididas em dois limites: um primeiro limite que representa a concentração limiar abaixo do qual nenhum efeito adverso a biota é observada e que está referente ao Nível Limite de Efeito (TEL–*Threshold Effect Level*) e nível 1. O segundo limite está relacionado ao limiar acima do qual já se prevê um provável efeito adverso na biota referente ao Nível Provável de Efeito (PEL–*Probable Effect Level*) e nível 2. As concentrações entre os dois limites representam os efeitos que ocasionalmente podem ocorrer.

6.8.2 Fator de enriquecimento (FE)

O Fator de enriquecimento é definido como (DUNG et al., 2013):

$$FE = \frac{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{Amostra}}{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{Background}} \quad \text{Equação (7)}$$

Onde: $Me_{Amostra}$ e $Al_{Amostra}$ representam as concentrações das amostras dos metais obtidas, e $Me_{Background}$ e $Al_{Background}$ representam as concentrações background geoquímico dos metais. A Tabela 4 apresenta a classificação do Fator de Enriquecimento.

Os aluminossilicatos são uma fração dominante na fase de ligação dos sedimentos (argila). O alumínio é um elemento conservador amplamente utilizado para compensar as variações na textura e na composição dos sedimentos. Além disso, a acumulação do Al nos sedimentos por ação antropogênica é raramente observada. Portanto, esse elemento foi utilizado como elemento normalizador (HERUT; SANDLER, 2006; CHEN; SELVARAJ, 2008).

Para os valores de *background* geoquímico foram utilizados os teores encontrados em sedimentos marinhos da plataforma continental do Ceará por Aguiar et al. (2014) para Cu, Zn, Ba e Al, sendo estes $0,9 \mu\text{g.g}^{-1}$, $2,5 \mu\text{g.g}^{-1}$, $1389 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $945 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente, na fração $< 2 \text{ mm}$.

Tabela 4 – Classificação dos níveis do fator de enriquecimento (FE)

Valor de FE	Nível
$FE \leq 1$	Sem enriquecimento
$1 < FE \leq 3$	Pouco
$3 < FE \leq 5$	Moderado
$5 < FE \leq 10$	Moderadamente severo
$10 < FE \leq 25$	Severo
$25 < FE \leq 50$	Muito severo
$FE > 50$	Extremamente severo

Fonte: Dung et al. (2013). Elaborado pelo autor

6.8.3 Índice de geoacumulação (*I_{geo}*)

O grau de contaminação dos sedimentos pode ser avaliado pela determinação do índice de geoacumulação (*I_{geo}*). Para caracterizar o nível de poluição no sedimento, os valores do índice de geoacumulação (*I_{geo}*) foram calculados utilizando a Equação 8 (MULLER, 1969 *apud* DUNG et al., 2013):

$$I_{geo} = \text{Log}_2 \frac{Me_{Amostra}}{1,5 \times Me_{Background}} \quad \text{Equação (8)}$$

onde $Me_{Amostra}$ é medida a concentração de metal no sedimento. Para o valor de $Me_{Background}$ foi utilizado o valor de background geoquímico do metal. O fator 1,5 compensa possíveis flutuações nos valores de background para uma determinada substância no meio ambiente, bem como influências antropogênicas muito pequenas.

Os valores utilizados como background geoquímico foram os mesmos valores utilizados para o cálculo do fator de enriquecimento, os teores de Aguiar et al., (2014). A Tabela 5 apresenta as classes do índice de geoacumulação.

Tabela 5 – Classificação do índice de geoacumulação (Igeo)

Valor Igeo	Classe
≤ 0	0- Não Poluído
0 – 1	1- Pouco Poluído
1 – 2	3- Moderadamente Poluído
2 – 3	5- Moderadamente para Fortemente Poluído
3 – 4	7- Fortemente Poluído
4 – 5	9- Fortemente para Extremamente Poluído
> 5	11- Extremamente Poluído

Fonte: DUNG et al., 2013. Elaborado pelo autor

6.8.4 Código de avaliação de risco de mobilidade (CARM)

O índice de avaliação de risco de mobilidade é obtido calculando a porcentagem de fração trocável e ligada aos carbonatos no sedimento. O índice foi definido utilizando a Equação 9 (PERIN et al., 1985 *apud* Pejman et al., 2017):

$$CARM = \frac{F1+F2}{MT} \times 100 \quad \text{Equação (9)}$$

onde F1 e F2 são concentrações de metal em frações trocável e ligada aos carbonatos, respectivamente, MT é concentração total do metal ou soma dos teores metálicos em cinco frações. O nível de risco do CARM é classificado na Tabela 6.

Tabela 6 – Classificação do código de avaliação de risco de mobilidade (CARM)

Valor CARM	Nível
< 1	Nenhum
1 – 10	Baixo
11 – 30	Médio
31 – 50	Alto
> 50	Muito alto

Fonte: Pejman et al., 2017. Elaborado pelo autor.

6.9 Tratamento estatístico

Inicialmente, para testar a normalidade dos dados foi aplicado o teste *Shapiro–Wilk*, e foi obtido que nem todas as variáveis atenderam aos pressupostos de normalidade.

Dessa forma, para verificar a diferença da média dos metais entre as duas estações climáticas foi utilizado o teste de comparação de médias para dados não paramétricos pareados: o Teste de *Wilcoxon*. Para verificar as possíveis correlações entre as variáveis foi usada a análise de correlação de *Spearman*. Todos os testes estatísticos foram realizados através do *software* livre *Rstudio*.

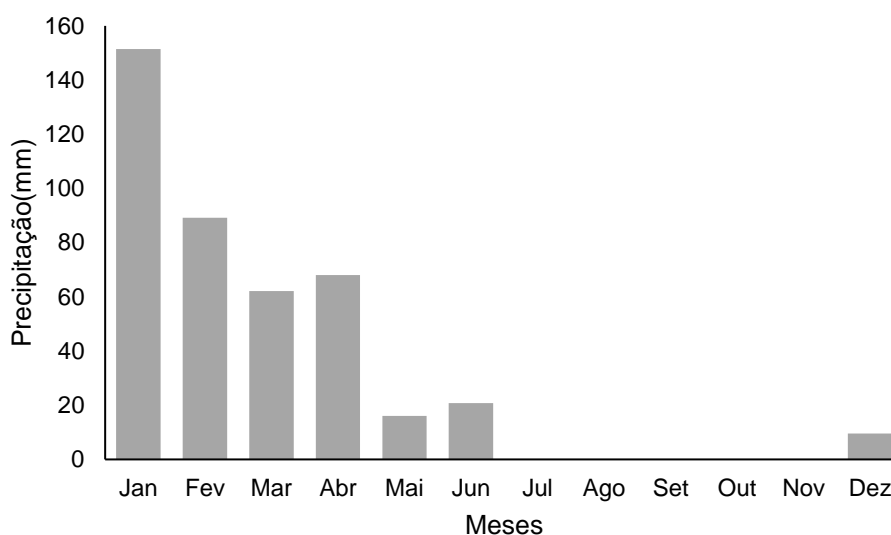
Os gráficos de distribuição, box-plot e porcentagens das frações geoquímicas foram elaborados e calculados no *Microsoft Excel 2016*.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Hidroquímica no estuário do rio Jaguaribe

A pluviosidade observada nos períodos estudados (Figura 5) variou de 62,1 mm no mês de março, para 9,6 mm no mês de dezembro. A média de precipitação para o primeiro semestre do ano foi de $67,9 \pm 49,7$ mm e no segundo semestre $1,6 \pm 3,9$ mm, identificando-se, portanto, um período chuvoso, e outro seco, respectivamente.

Figura 5 – Média mensal das precipitações pluviométricas observadas na região hidrográfica do baixo Jaguaribe no ano de 2016



Fonte: Gráfico elaborado pelo autor a partir de dados da Funceme (2016).

Os parâmetros hidroquímicos apresentaram variações ao longo do canal e entres as estações do ano. Houve diferença significativamente estatística para os valores de salinidade, pH e oxigênio dissolvido entre as estações chuvosa e seca ($p < 0,05$).

Na estação chuvosa, março de 2016 (Figura 6), o pH variou de 7,4 a 8,0 no canal principal, com maiores valores na porção inferior do estuário, e menores valores na porção superior. Nos canais secundários, o pH variou de 7,5 a 7,9, com menores valores obtidos no canal do Cumbe. Na estação seca (dezembro, 2016) (Figura 7), as medidas pH foram similares a de dezembro, variando de 7,5 a 8,0 no canal principal, e de 7,8 a 7,9 nos canais secundários.

Com relação ao oxigênio dissolvido (OD), no mês de março (Figura 6), este variou de 2,4 a 5,6 mg.L⁻¹ no canal principal, apresentando menores valores na porção superior do estuário e maiores valores na porção inferior. Nos canais secundários esses valores foram menores variando de 1,1 a 3,8 mg.L⁻¹, apresentando menores valores no Canal do Cumbe. Esse comportamento já foi observado por Dias, Marins e Maia (2005) que relatam que a predominância das águas fluviais na estação chuvosa dificulta a penetração de luz na coluna d'água e, assim, interferem no metabolismo do ecossistema aquático, contribuindo para a diminuição dos níveis de oxigênio dissolvido na água.

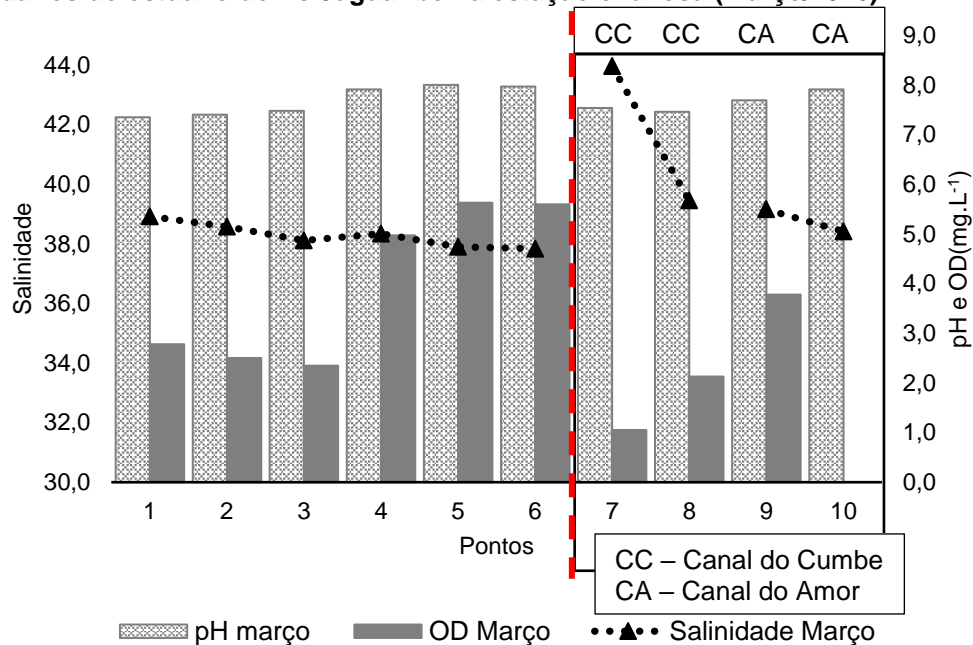
No mês de dezembro (Figura 7), o oxigênio dissolvido mostrou maiores valores nas estações de coleta, variando de 4,4 a 5,9 mg.L⁻¹ no canal principal, e de 4,8 a 5,5 mg.L⁻¹, nos canais secundários. Esse aumento de valores na estação seca na porção superior do estuário pode estar relacionado com a maior intrusão salina rica em oxigênio e/ou a menor turbidez das águas favorecendo a atividade fitoplanctônica.

Na campanha de março, a salinidade (Figura 6) variou no canal principal de 37,8 a 38,9, com os maiores valores encontrados na porção superior e menores na porção inferior. Na coleta de dezembro (Figura 7), as medidas de salinidade do canal principal variaram entre 40,2 a 34,2, com valores diminuindo em direção a foz, mostrando dessa forma um comportamento típico de estuário inverso hipersalino (MCLUSKY; ELLIOTT; 2004). Esses valores refletem a influência da água marinha e o balanço hídrico negativo da região, demonstrando a importância das intrusões das águas salinas no estuário (LACERDA et al., 2004; DIAS; MARINS; MAIA, 2005a). O estuário do Rio Pirangi, também localizado no Ceará, apresenta características semelhantes em mês de seca, como forte hipersalidade e circulação estuarina inversa, resultado de múltiplas represas no rio combinado com a depleção de manguezais para a construção de fazendas de camarão (SCHETTINI; VALLE-LEVINSON; TRUCCOLO, 2017).

Nos canais secundários, na estação chuvosa a salinidade (Figura 6) variou de 44,0 e 38,4, e na estação seca (Figura 7), variou de 42,6 a 35,4, com maiores valores encontrados no Canal do Cumbe. Santos (2005) observou valores semelhantes, quando coletou parâmetros hidroquímicos ao longo do ciclo de engorda de fazendas produtoras de camarão no estuário do rio Jaguaribe e que observou a salinidade aumentou com os dias de cultivo nas

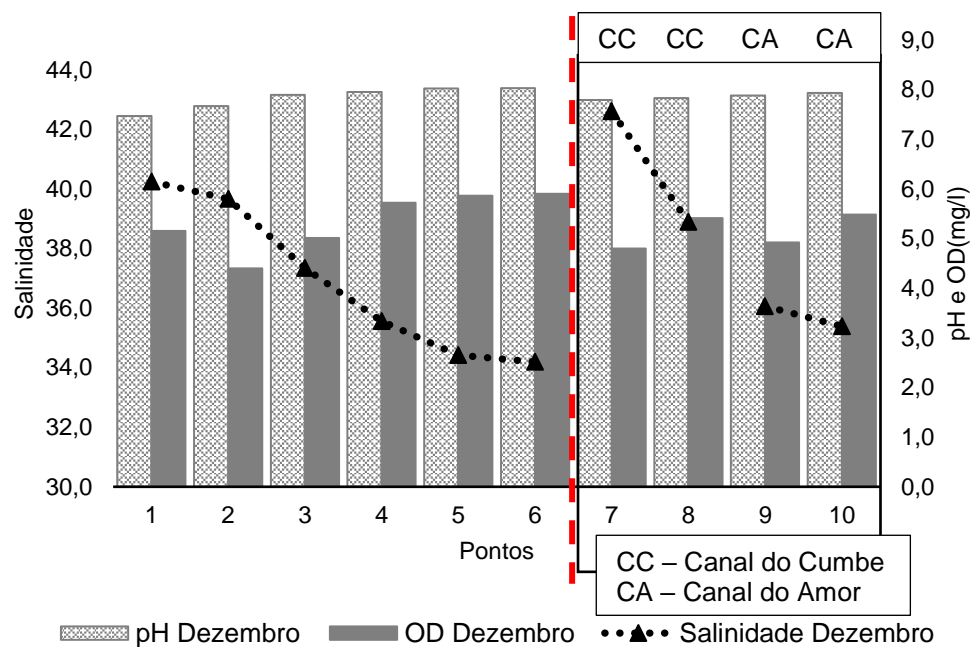
fazendas de água mesoalina e de água salgada, variando de 2 a 31 e de 8 a 40, respectivamente.

Figura 6 – Variáveis hidroquímicas dos pontos amostrados do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016)



Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo autor.

Figura 7 – Variáveis hidroquímicas dos pontos amostrados do canal principal e secundários do estuário do Rio Jaguaribe na estação seca (dezembro/2016)



Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo autor.

Analisando a hidroquímica, é possível observar um estuário dominado por condições tipicamente marinhas ao longo de quase toda sua extensão. Esses

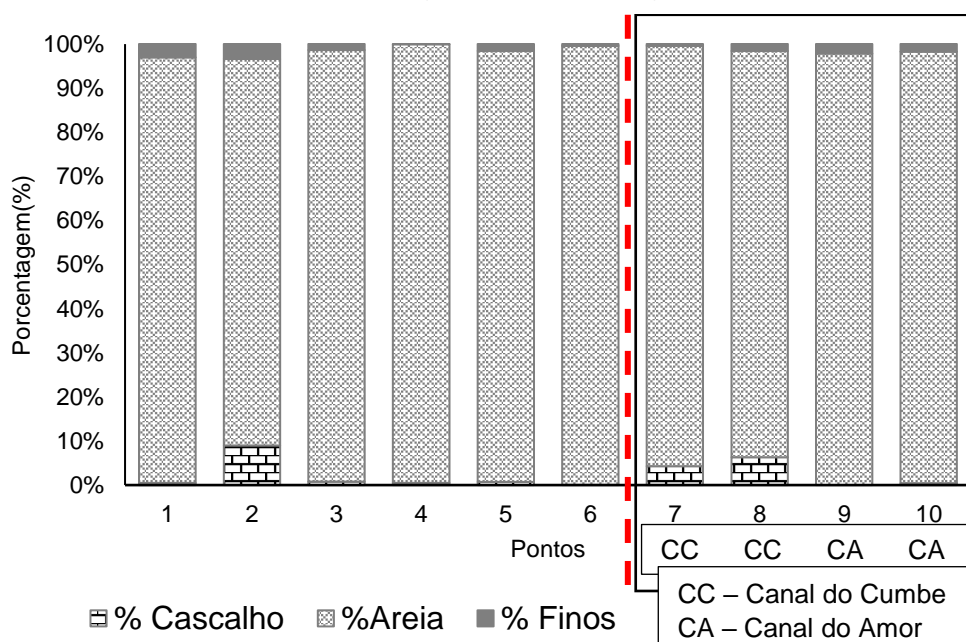
resultados corroboram a outros estudos realizados na região (LACERDA et al., 2004; OLIVEIRA, 2012; CAVALCANTE, 2015; SILVA, 2016). Os valores encontrados no canal do Cumbe, alta salinidade e baixo oxigênio dissolvido e pH, provavelmente são respostas as descargas de água advindas das gamboas de carcinicultura, que alteram a hidrodinâmica e a circulação estuarina, obtendo como resultado, entre outros, a diminuição da produtividade estuarina e má qualidade das águas do estuário (PAULA; MORAIS; PINHEIRO, 2006).

7.2 Propriedades dos sedimentos

7.2.1 Análise textural

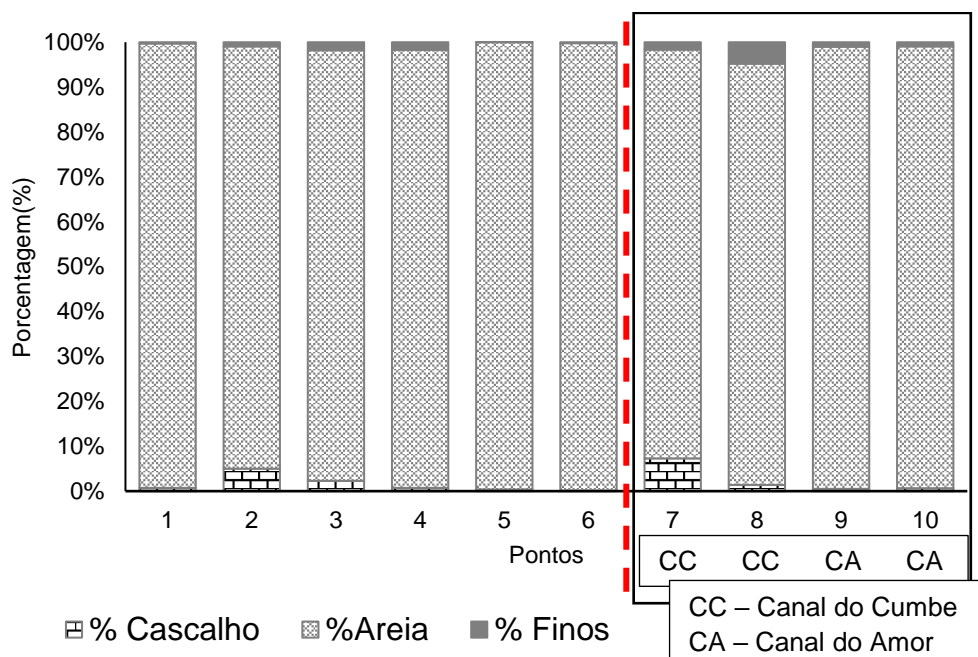
As variações nas características de tamanho dos grãos dos diferentes tipos de sedimentos estão diretamente relacionadas aos padrões de movimento da água, como regimes de maré e energia das ondas (BATISTA NETO et al., 2006). No rio Jaguaribe, os sedimentos superficiais dos pontos amostrados foram compostos em sua maioria pela fração arenosa nas duas campanhas. Na estação chuvosa (Figura 8), a granulometria variou de 0,01 a 4,81 % finos (silte + argila), 93,81 a 99,60 % areia e 0,20 a 7,29 % cascalho. Na estação seca (Figura 9), a granulometria apresentou comportamento semelhante variando de 0,05 a 3,36% finos, 87,65 a 99,47% areia e 0,00 a 8,98% de cascalho.

Figura 8 – Granulometria dos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do Rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016)



Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo autor

Figura 9 – Granulometria dos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação seca (dezembro/2016)



Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo autor

Oliveira (2012) também verificou uma maior contribuição da fração arenosa na constituição granulométrica dos sedimentos nas três diferentes regiões trabalhadas, estuário superior (Aracati), estuário inferior (Fortim) e sedimento da pluma estuarina.

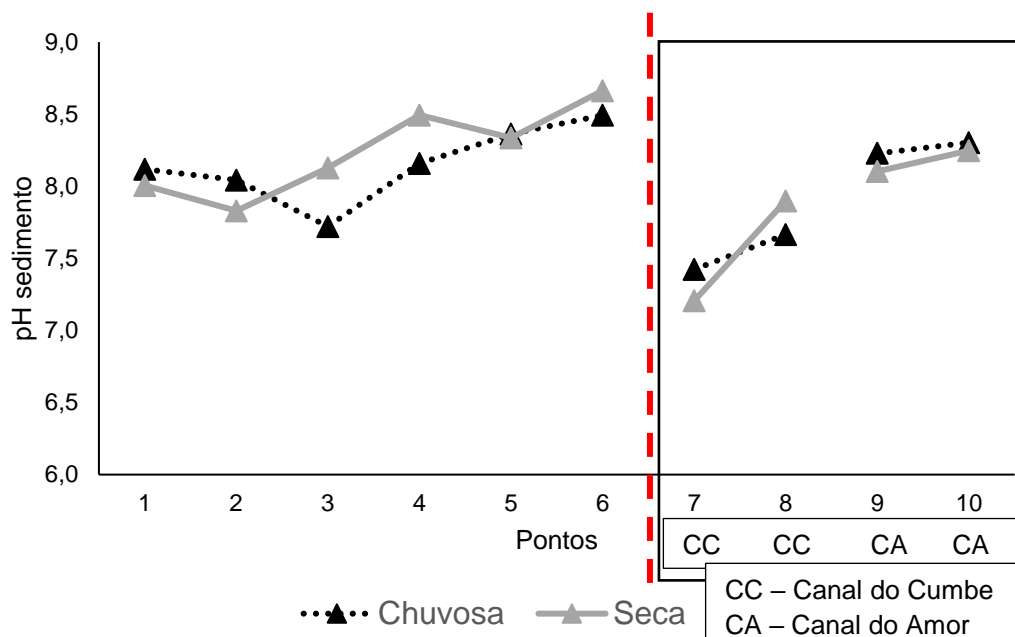
O maior percentual de finos foi encontrado neste estudo, nos pontos 1, 2 e 3, porção do estuário superior próximo a Aracati, e nos pontos 7 e 8, referentes ao canal do Cumbe. No canal do Cumbe, Torres (2009) encontrou também uma maior presença de sedimentos arenosos, apresentando variação de 90,26 a 99,33 % de areia, 0,90 a 9,74 % na fração fina.

7.2.2 pH dos sedimentos

O pH pode ser influenciado por muito parâmetros como capacidade de troca catiônica, teor de argilas, teor de carbonatos, condições redox, sendo responsável pela mobilidade de metais e metaloides no solo e sedimentos. (SANTOLIN et al., 2015).

A Figura 12 apresenta a variação do pH dos sedimentos ao longo dos canais do estuário do Rio Jaguaribe.

Figura 10 – Variação do pH do sedimento em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe entre as estações chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)



Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo o autor

O pH dos sedimentos foi superior ao das águas superficiais e variou no canal principal de 7,72 a 8,49 na estação chuvosa, e de 7,83 a 8,66 na estação seca, com valores aumentando em direção a foz, mostrando a forte influência das águas marinhas na região estuarina, durante os períodos avaliados e processos de evaporação intensa que podem promover a precipitação e sedimentação de sais alcalinos oriundos das águas marinhas e elevar o pH a valores superiores aos da água marinha (DIAS et al., 2016). Nos canais secundários, a variação na época chuvosa foi de 7,42 a 8,3, e de 7,21 a 8,25, na seca, com menores valores no canal do Cumbe. Não houve diferença significativamente estatística entre as estações chuvosa e seca ($p < 0,05$).

7.2.3 Carbono orgânico total, nitrogênio total e relação C:N

Os teores de carbono orgânico e nitrogênio total variaram de 0,86 a 3,44% e 0,12 a 0,20%, respectivamente, na estação chuvosa. Na estação seca essa variação foi de 1,64 a 4,17 % para o carbono orgânico, e de 0,13 a 0,24 % para o nitrogênio (Tabela 7). No canal principal, o comportamento do carbono

orgânico e nitrogênio total foram similares, com concentrações diminuindo em direção ao mar nas duas estações (Figura 10 e 11). Nos canais secundários, a maior concentração para carbono orgânico e nitrogênio total foi obtida no canal do Cumbe (ponto 8). Os menores teores de carbono na porção inferior do estuário podem estar associados a intrusão salina rica em oxigênio que entra em contato com os sedimentos e acelera o processo de oxidação da matéria orgânica (XAVIER et al, 2009).

No canal principal, as concentrações de carbono e nitrogênio se apresentaram maiores na estação seca do que a estação chuvosa, com exceção do ponto 3. No canal do Cumbe e do Amor, os teores de carbono orgânico, também, foram maiores na estação seca. Já os teores de nitrogênio foram similares nas duas estações para os dois canais. Houve diferença significativamente estatística apenas para o carbono orgânico total entre as estações chuvosa e seca ($p < 0,05$).

Tabela 7 – Teores de carbono orgânico total (%), nitrogênio total (%) e relação C:N em sedimentos superficiais do Rio Jaguaribe nas duas estações

Pontos	CHUVOSA			SECA		
	COT (%)	NT (%)	C:N	COT (%)	NT (%)	C:N
1	2,02 ± 0,02	0,12 ± 0,00	17,17	3,70 ± 0,50	0,22 ± 0,02	16,59
2	2,42 ± 0,59	0,16 ± 0,03	14,80	3,81 ± 0,35	0,24 ± 0,01	15,81
3	3,44 ± 0,19	0,20 ± 0,02	17,49	2,87 ± 0,27	0,13 ± 0,01	22,22
4	2,15 ± 0,39	0,13 ± 0,01	16,53	–	–	Nd
5	–	–	Nd	1,97 ± 0,23	<Ld	Nd
6	0,86 ± 0,10	<Ld	Nd	1,64 ± 0,18	<Ld	Nd
7	2,51 ± 0,20	0,14 ± 0,01	17,93	3,05 ± 0,10	0,13 ± 0,00	23,68
8	3,72 ± 0,23	0,19 ± 0,02	19,59	4,17 ± 0,15	0,19 ± 0,00	22,33
9	2,89 ± 0,47	0,14 ± 0,04	20,65	3,52 ± 0,21	0,16 ± 0,04	21,36
10	1,99 ± 0,24	<Ld	Nd	2,87 ± 0,52	<Ld	Nd
Total	2,44 ± 0,85	0,15 ± 0,03	15,52 ± 1,93	3,07 ± 0,84	0,18 ± 0,05	20,33 ± 3,29

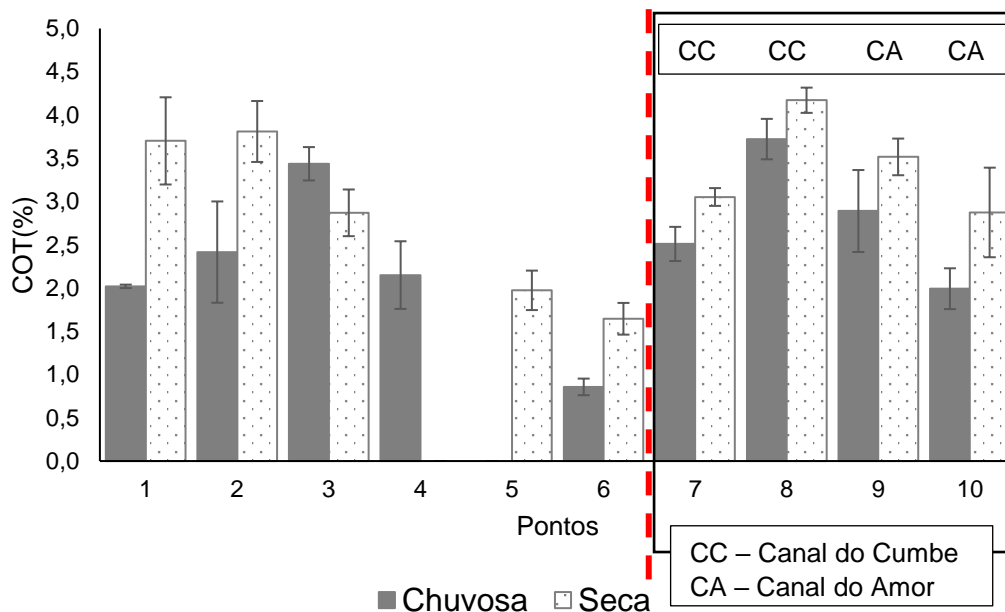
Legenda: – (sem material fino), Ld (Limite de detecção: NT= 0,10±0,01), Nd (Não determinado)

Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo autor.

Na estação chuvosa em todos os pontos, os resultados de carbono orgânico e nitrogênio total (Figura 10 e 11) corroboram claramente com os valores de oxigênio dissolvido (Figura 6), ocorrendo um comportamento inverso entre estes. Esta relação pode decorrer provavelmente devido ao processo natural de oxidação da matéria orgânica sedimentar utilizando oxigênio

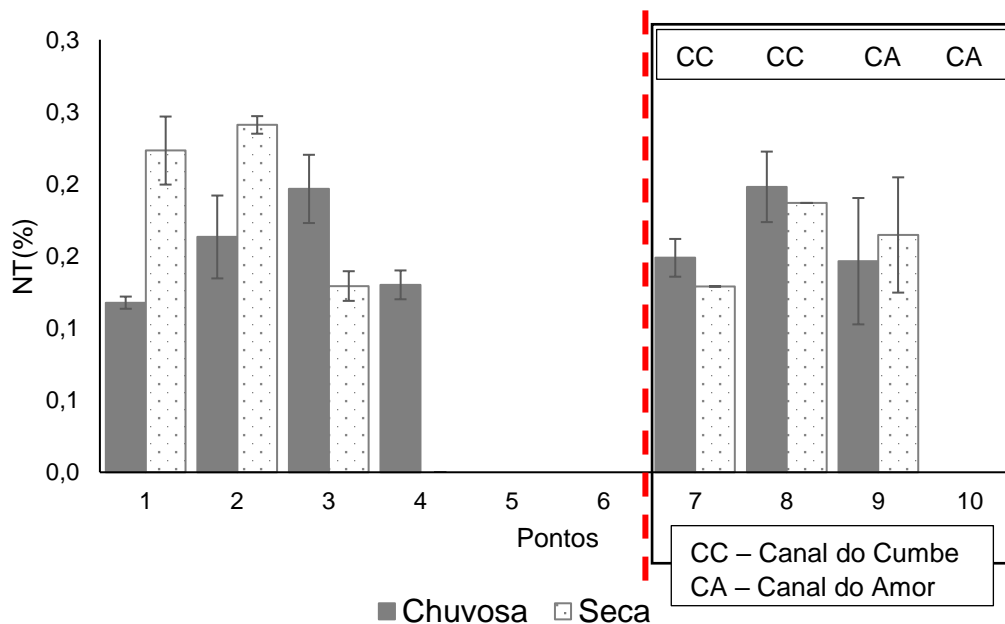
dissolvido e, portanto, levando a menores concentrações de oxigênio e aumentando a demanda biológica deste (OUYANG,2003; PELLETIER et al.,2010).

Figura 11 – Distribuição da concentração carbono orgânico total (%) em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe entre as estações chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)



Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo autor

Figura 12 – Distribuição da concentração de nitrogênio total (%) em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe entre as estações chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)



Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo autor

Paula Filho (2004) quantificou o teor de matéria orgânica oxidável para sedimentos do canal principal do mesmo estuário e encontrou valores variando de 0,1 a 3,2%. Oliveira (2012), utilizando a mesma metodologia, analisou a concentração de matéria orgânica nos sedimentos do canal principal estuário e da pluma estuarina e encontrou teores variando de 0,1 a 1,1 %. Os valores apresentaram pouca variação entre o estuário superior e inferior.

Torres (2009) analisou também o teor de matéria orgânica nos sedimentos em nove pontos distribuídos do canal de Cumbe e encontrou teores de matéria orgânica variando de 1,9 a 16,2% ($6,7 \pm 4,9$). Os maiores valores de matéria orgânica foram encontrados em pontos mais distantes da área de lançamento dos efluentes da carcinicultura, onde foi identificada uma área de retenção de materiais nesta porção do canal, que ficam próximos ao ponto 7 deste trabalho. Os valores elevados no trabalho de Torres (2009) podem ser uma resposta da metodologia utilizada pela autora, perda por ignição de massa, na qual além da matéria orgânica, outros compostos voláteis podem ser perdidos durante a calcinação, causando uma superestimação do teor de matéria orgânica.

A razão C:N (Tabela 7) é bastante utilizada para estimar as proporções relativas de matéria orgânica terrígena e aquática em sedimentos. As plantas terrestres, ricas em celulose e lignina que são pobres em nitrogênio, têm maiores taxas de C:N (> 15), e as algas marinhas possuem razão C:N menores (< 6) (HU et al, 2006). Meyers (1997) indicou a razão C:N igual a 15 para ambientes estuarinos e quanto maior essa relação for, maior será a entrada de matéria orgânica de origem continental. Nesses ambientes, a variação C:N está vinculada à distância em relação à foz, à morfologia do estuário, à amplitude das marés, e à extensão da área estuarina no canal de drenagem (LIMA, 2008). No estuário do Rio Jaguaribe foram obtidos valores da razão C:N maiores que 15, indicando o material presente nos sedimentos tem origem terrestre e é principalmente composto por celulose e lignina que são pobres em nitrogênio.

ABREU (2004) encontrou uma relação C:N entre 3 e 8 no estuário superior e médio do rio Jaguaribe, indicando matéria orgânica de origem aquagênica. Na do Foz do Estuário, a autora encontrou uma matéria orgânica de origem pedogênica, com a razão C:N variando de 11 a 26. Esse aumento da relação

C:N de origem pedogênica, pode possivelmente estar ligado ao aumento das ilhas de mangue dentro do estuário e eventos de erosão (GODOY, 2011).

7.3 Validação da metodologia utilizada na determinação dos níveis de metais em sedimentos superficiais.

Os resultados obtidos para certificação do método a partir do padrão de referência de sedimentos estuarinos NIST 1646^a, e os limites de detecção estão apresentados na Tabela 8. O Al e Ba apresentaram as menores recuperações entre os metais analisados. O Alumínio geralmente está associado a matriz mineralógica, e, portanto, tem sua disponibilização limitada em digestões com a utilização apenas de água-régia (pseudototal), pois essa solução ácida não é tão forte como a digestão de amostras com ácido fluorídrico (HF) usado na maioria dos estudos que necessitam da digestão total. Esta digestão não fornece uma completa dissolução da amostra, particularmente de qualquer silicato presente. No entanto, por ser uma digestão forte, dissolve todos elementos que poderiam se tornar biodisponíveis e que têm potencial ecotoxicológico, ou seja, os teores de metais em matrizes de maior interesse ambiental (AGUIAR, 2005; REIS; ANTUNES; ALMEIDA, 2008).

O Bário é um elemento que está bastante susceptível a interferência não espectral na sua determinação em absorção atômica de chama. Apesar da utilização do supressor de ionização, os teores de Bário encontrados foram baixos. O uso da água régia 100% pode contribuir para redução da sensibilidade analítica e redução dos teores de Ba que esteja presentes em minerais refratários (AGUIAR; MARINS; ALMEIDA, 2007).

Tabela 8 – Resultados da análise do material de referência NIST 1646A e limites de detecção para cada metal analisado com a metodologia analítica empregada

Material Padrão de Referência	Metal	n	Valor Certificado ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Valor Obtido ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Recuperação (%)	LD ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Nist 1646a	Cu	2	10,01 \pm 0,34	8,43 \pm 0,26	84,2 \pm 2,6	1,22 \pm 0,41
	Zn	2	48,9 \pm 1,6	35,91 \pm 1,32	73,4 \pm 2,7	2,48 \pm 1,21
	Al	2	2,297 \pm 0,018*	0,988 \pm 0,0146*	43,0 \pm 0,6	0,05 \pm 0,05*
	Ba	2	210**	95,62 \pm 5,76	45,5 \pm 2,7	21,9 \pm 0,41

*valores em (%). ** valor referenciado

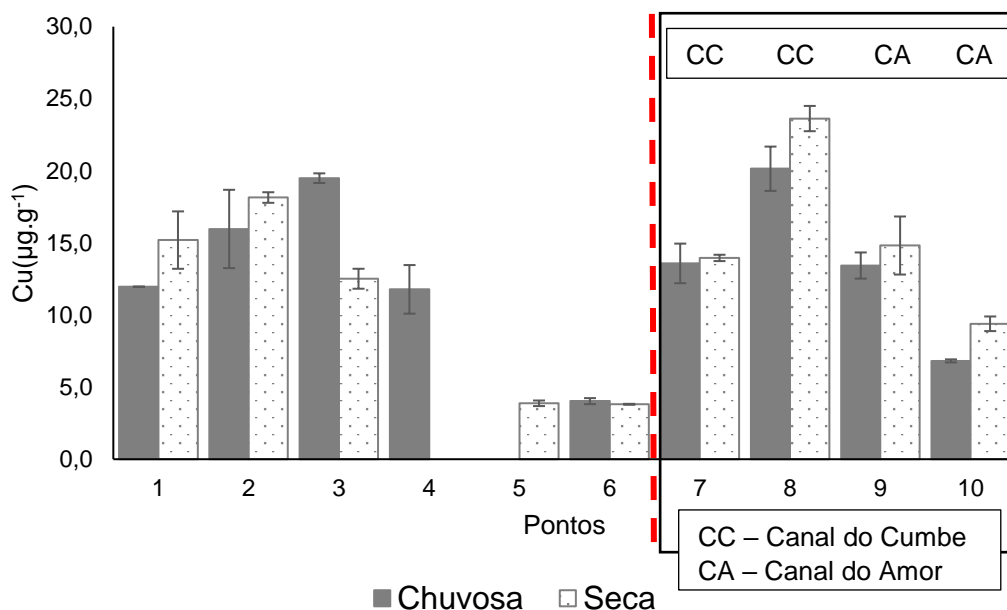
Fonte: o autor.

7.4 Concentração dos metais e padrão de distribuição nos sedimentos

As concentrações dos metais obtidas nos sedimentos superficiais (<0,063) variaram entre os pontos de coleta e estações do ano. A média das concentrações de todos os pontos para o cobre na época chuvosa foi de $13,0 \pm 5,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($4,0 - 20,1 \mu\text{g.g}^{-1}$) e na seca foi de $12,8 \pm 6,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($3,8 - 23,6 \mu\text{g.g}^{-1}$). Para o zinco, a concentração média para os pontos na estação chuvosa foi de $50,3 \pm 18,84 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($19,3 - 77,3 \mu\text{g.g}^{-1}$), e na estação seca $48,4 \pm 25,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($15,7 - 92,6 \mu\text{g.g}^{-1}$). Com relação ao alumínio, essa concentração variou de uma média de $3,1 \pm 1,4 \%$ ($0,7 - 5,2\%$) no período de chuvas para $3,2 \pm 1,8 \%$ ($0,5 - 5,7 \%$) no período seco. O Bário apresentou uma média de $993,8 \pm 745,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($95,2 - 1889,2 \mu\text{g.g}^{-1}$) em março, para $848,3 \pm 580,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($275,5 - 1867,5 \mu\text{g.g}^{-1}$), em dezembro. Não houve diferenças significativamente estatísticas para as médias das concentrações dos metais entre as estações chuvosa e seca ($p > 0,05$).

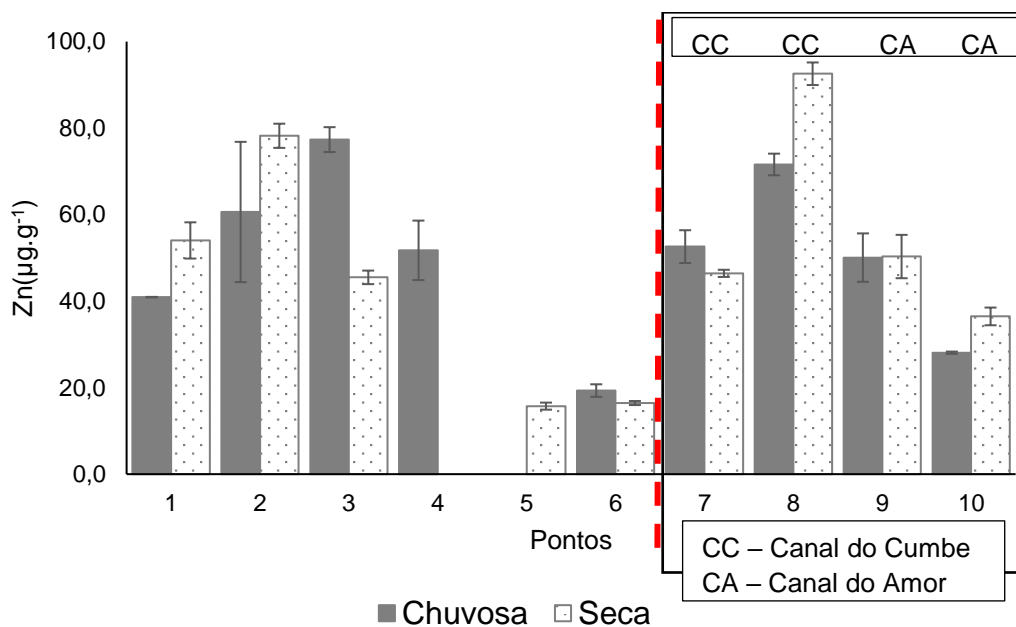
A distribuição espacial da concentração de metais foi similar entre cobre, zinco e alumínio, e diferente para o bário. Para Cu, Zn e Al (Figura 13, 14 e 15), as maiores concentrações obtidas foram na porção superior do estuário e estas foram diminuindo em direção ao mar. Entre os pontos 2 e 3, consideradas as duas estações climáticas, foram observados os maiores teores de Cu, Zn e Al em sedimentos. Esta região tem sido atribuída como a região de máxima de turbidez em estudos hidrodinâmicos (DIAS, 2005; DIAS; MARINS; MAIA, 2005b). A região se situa na drenagem, abaixo da cidade de Aracati que tem um percentual de 4,5% de esgoto tratado (IBGE, 2017) e próxima ao canal do Cumbe de áreas de descarte de efluentes da carcinicultura. Em seguida, os teores de metais começam a diminuir, com os menores valores próximo a foz, nos pontos 5 e 6, apontando para o efeito da entrada da maré, tendo em vista que a partir do ponto 3 a salinidade das águas superficiais é similar a salinidade das águas costeiras da região que apresentam valores de $36,1 \pm 0,2$ (CARVALHO et al., 2017).

Figura 13 – Distribuição da concentração de cobre ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe entre as estações chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)



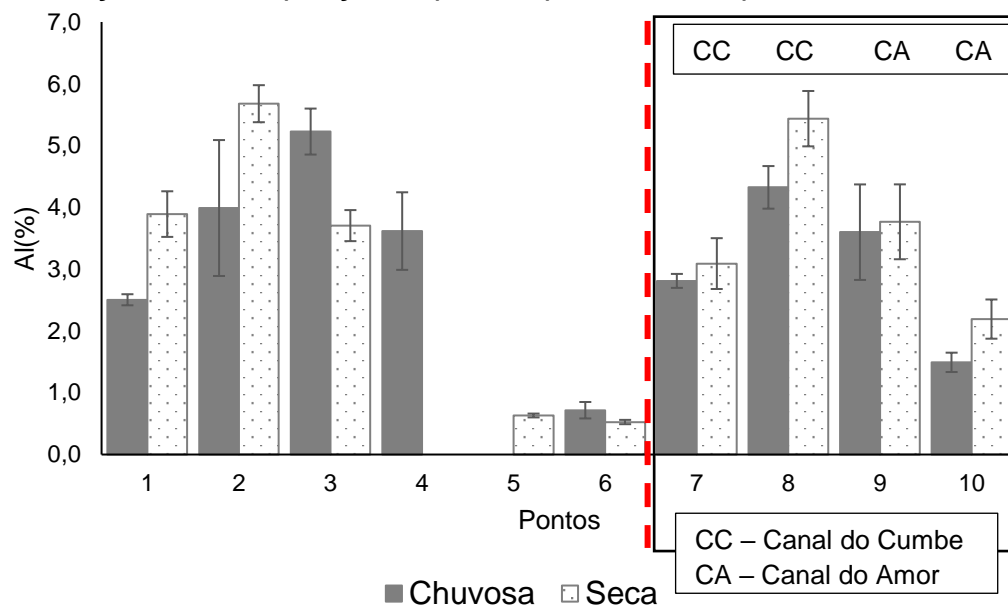
Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo autor.

Figura 14 – Distribuição da concentração de zinco ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe entre as estações chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)



Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo autor

Figura 15 – Distribuição da concentração de alumínio (%) em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe entre as estações chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)



Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo autor.

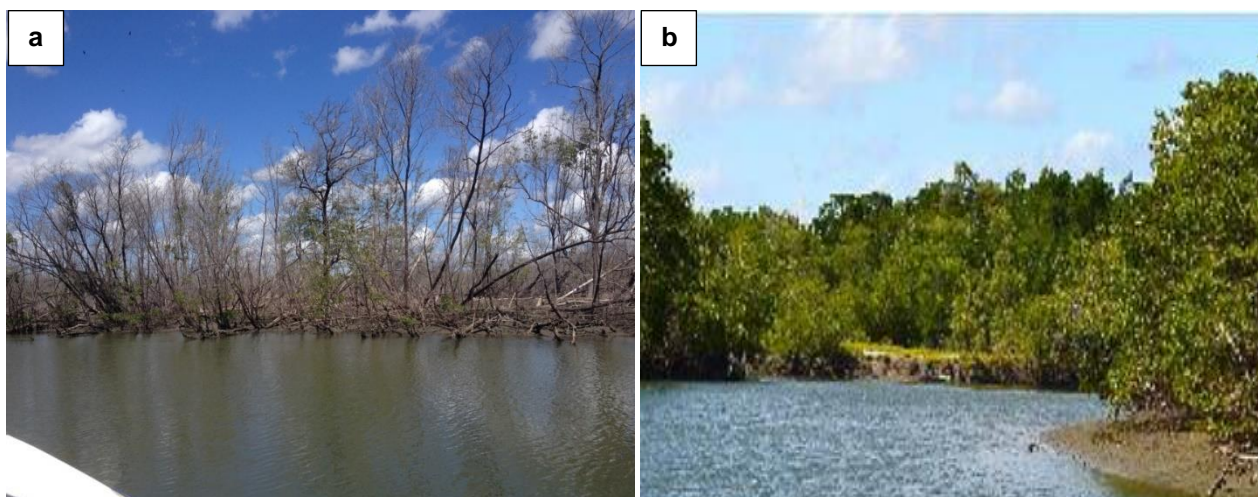
O comportamento da diminuição da concentração dos metais da parte mais interna do estuário para a mais externa podem resultar de uma série de fatores como: processo de entrada de metais por fontes terrestres e deposição destes por mecanismos de adsorção e precipitação na zona de máximo de turbidez, uma diluição dos teores totais de metal pelos sedimentos do mar ou uma maior lixiviação dos sedimentos no estuário inferior, incluídos processos de ressuspensão do sedimento e a dessorção dos metais para a coluna de água (NAJAMUDDIN et al., 2016; Li et al., 2017b).

A distribuição espacial dos metais traços nos sedimentos pode estar ligada às condições hidrodinâmicas do estuário, principalmente governadas pela descarga de água doce, entrada de água do mar associado a marés de inundação, padrão e taxa de precipitação, juntamente com processos biogeoquímicos relacionados (MONDAL et al., 2018). Entretanto, o bário mostrou um comportamento diferenciado dos demais metais (Figura 17), como será comentado posteriormente.

Nos canais secundários, o ponto 8 localizado no canal do Cumbe exibiu a maior concentração para estes metais, o que pode refletir o aporte de metais oriundos dos efluentes de carcinicultura para este canal (Figura 16a). As concentrações de metais foram relatadas como impurezas em rações e produtos

químicos que são utilizados no processo de produção de camarão. Essas impurezas enriquecem os efluentes e alteram as concentrações ambientais desses metais quando esses efluentes são liberados de fazendas de camarão (LACERDA; SANTOS; LOPES, 2009; COSTA et al., 2013). Vários estudos sugerem que as acumulações de metais pesados como Zn e Cu em sedimentos podem ser atribuídas às atividades de aquicultura (MENDIGUCHÍA et al., 2006; SUTHERLAND et al., 2007; BASARAN; AKSU; EGEMEN, 2009, ZHANG et al., 2012). O ponto 10 no canal do Amor mostrou a menor concentração, refletindo uma maior preservação deste subsistema estuarino (Figura 16b).

Figura 16 – Foto da cobertura do mangue no canal do Cumbe(a) e do Amor(b) no estuário do rio Jaguaribe (2016)



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Chen et al. (2017a) encontraram uma tendência semelhante ao presente trabalho no estuário rio Yangtzer, com diminuição das concentrações em direção ao mar, sugerindo que as concentrações de metais pesados na área de estudo podem ser influenciadas pelo conteúdo de sedimentos de grão fino. Marcovecchio e Ferrer (2005) quantificaram os teores de Cd, Zn, Cu, Pb e Fe no estuário de Bahia Blanca, Argentina, e apesar de concentrações variáveis, observaram um padrão de distribuição geral destes metais, com os valores mais baixos na área externa do estuário e os mais altos no interior.

Na bacia inferior do Jaguaribe, Lacerda et al. (2004) investigaram a contaminação por metais traços e encontraram teores médios de $9,1 \pm 4,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o Cu com concentrações médias variando de $3,3 \pm 0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$, na foz do

Canal da Ilha Grande a $16,5 \pm 1,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ abaixo de Aracati, mostrando a influência de fontes pontuais, apresentando um comportamento similar ao presente trabalho. As concentrações de Zn apresentaram teores médios de $27,5 \pm 14,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ e variaram de $9,4 \pm 0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$, na foz do Canal da Ilha Grande, à $53,2 \pm 0,6 \mu\text{g.g}^{-1}$, em frente a Ilha dos Veados, na porção superior.

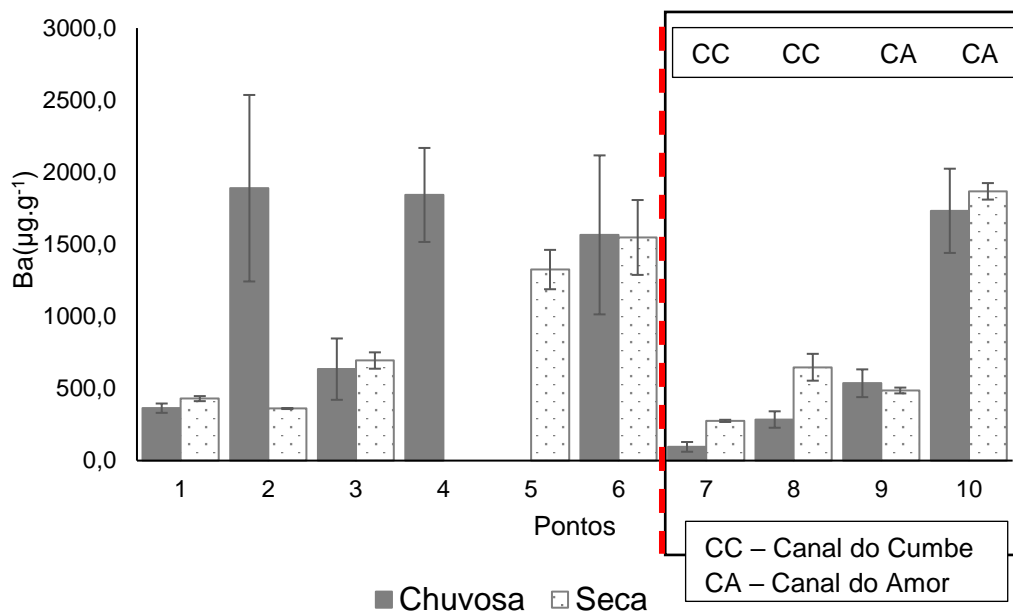
Oliveira (2012) investigou a concentração de metais-traços em sedimentos do estuário e da pluma estuarina do mesmo estuário e encontrou os maiores teores em sedimentos da pluma estuarina, além da linha de costa, variando de $6,0$ à $31,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ para Cu, $24,1$ à $157,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ para Zn, e $0,1$ à $11,6\%$ para Al. A avaliação feita por esta autora mostra que em anos que o rio tem maior competência as deposições sedimentares podem ocorrer além da linha de costa contaminando a região costeira.

Torres (2009) analisou a concentração total de cobre e alumínio no canal do Cumbe e obteve uma média dos pontos de $10,6 \pm 7,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $1,26 \pm 0,72 \%$, respectivamente. Os valores de cobre desta autora são similares aos valores encontrados neste estudo, entretanto os teores de alumínio são inferiores. Um dos aspectos observados neste canal durante o presente estudo foi a morte do mangue remanescente e a siltagem das raízes de mangue pelo sedimento fino descarregado no canal através dos efluentes da carcinicultura, fato que corrobora com os resultados obtidos que apontam o aumento dos teores de Al, elemento abundante nas argilas, no presente estudo (Figura 16a).

No período chuvoso, os valores superiores observados no ponto 3, localizado no canal principal justo a saída do canal do Cumbe, podem representar deposições dos materiais oriundos do canal, que mostrou valores elevados e similares ao do ponto 3, através de deposições favorecidas, também, pela hidrodinâmica estuarina do rio Jaguaribe.

Como comentado anteriormente, a distribuição espacial do bário na região estuarina do rio Jaguaribe foi distinta dos outros metais. Apesar de algumas variações, este elemento apresentou uma tendência de aumento da concentração em direção ao mar na estação seca (Figura 17). Esses resultados indicam que os processos que controlam a distribuição de Ba nos sedimentos do estuário do Rio Jaguaribe são provavelmente diferentes dos demais metais.

Figura 17 – Distribuição da concentração de bário ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe entre as estações chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)



Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo autor.

Durante a estação chuvosa, no canal principal, a tendência de aumento em direção à linha de costa não se repetiu. Nesta amostragem o baixíssimo percentual de finos não permitiu a análise no ponto 5, e os pontos 2 e 4 apresentaram as maiores concentrações, mostrando que a variabilidade dos teores de bário em sedimentos estuarinos reflete sua alta reatividade e, está sujeita a fatores hidroquímicos.

Nos canais secundários, as concentrações Ba no canal do Cumbe foram as menores encontradas o que corrobora com os menores valores de pH no sedimento. No canal do Amor, obteve-se as maiores concentrações no ponto 10, corroborando com maiores valores de pH, novamente apontando a alta reatividade do bário que é susceptível a precipitar como um sal insolúvel a medida que o pH aumenta, considera-se que a origem nos sedimentos deste metal esteja associada aos carbonatos e sulfatos (WHO, 1990; Lima et al, 2015).

A distribuição espacial e temporal de bário foi observada por Lima et al (2015) no estuário Furo da Laura, nordeste do Pará, que verificou diferentemente do observado no presente estudo, as maiores concentrações de bário nos meses de menor pluviosidade e valores aumentando da porção mais interna do Estuário para a foz, em direção a Baía de Marajó. Entretanto, na região tropical úmida

não há um período intenso de seca como no semiárido e os estuários tendem a ser positivos, com gradientes de salinidade bem definidos.

Garlipp (2006) quantificou elementos traços no estuário do rio Curimataú, localizado no Rio Grande do Norte, afetado por efluentes agrícolas, urbanos e de carcinicultura. A autora obteve uma concentração de bário variando de 3,03 a 690 ug.g^{-1} na estação seca para 6,03 a 870 ug.g^{-1} na estação chuvosa nos sedimentos de superficiais, com maiores valores próximos a área urbana. As determinações de Ba no MPS, mostrou que as elevadas concentrações neste estuário podem estar relacionadas com as inúmeras ocorrências de barita (BaSO_4) na bacia hidrográfica do rio Curimataú.

Barbosa et al. (2015) analisaram a composição química de sedimento de manguezal do estuário Bragantino, Pará, localizado em região sem atividade industrial e com floresta de mangue preservada e de clima tropical úmido. Teores de 202,20 ug.g^{-1} de Ba em amostras de sedimento, apresentaram-se associados principalmente aos argilominerais e minerais sulfetados. Em contrapartida a esses teores, no sistema estuarino Santos–Cubatão, afetado por fontes urbano–industriais e, considerado um dos lugares costeiro mais contaminados do mundo, os teores de bário em sedimentos variaram de 35 (rio Pedreira) a 186 ug.g^{-1} no rio Mourão (Luiz-Silva et al., 2006).

A Tabela 9 mostra os teores de Cu, Zn, Al e Ba em sedimentos de estuários do estado do Ceará e outras regiões costeiras do Brasil. Inicialmente, é possível observar a tendência de aumento dos teores de Cu, Zn e Al no estuário do Rio Jaguaribe de 2004 a 2016.

Estes teores, também, são superiores aos obtidos por Aguiar (2005), Miola, Morais e Pinheiro (2015) e Souza e Silva (2016) em outros estuários do mesmo estado, afetados por atividades urbanas, agropecuária e carcinicultura, assim como superiores aos obtidos para Zn no estuário do rio Parnaíba, porém, inferiores aos determinados para cobre (Paula Filho et al., 2015). Comparados aos teores atuais do estuário do rio Jaguaribe, os teores de outros estuários do Brasil em áreas portuárias, pode-se observar valores semelhantes para Cu e Zn no porto do Suape, Pernambuco, enquanto que no porto de Sauípe, Bahia, foram encontradas concentrações semelhantes para Cu, e menores para o Zn.

Na Ilha de Vitória, Espírito Santo, região de uso urbano e industrial, os teores observados foram superiores ao do presente estudo. Como observado

em estudo comparativo dos teores de metais em regiões da costa brasileira, como do Ceará e do Espírito Santo, há uma diferença entre as matrizes sedimentares destas regiões, com predomínio de carbonatos no Ceará e de silte-argila enriquecida com matéria orgânica no Espírito Santo (AGUIAR et al., 2014). Na costa do Espírito Santo os valores de metais traço tendem a ser superiores. Desta forma, observa-se que as anomalias de metais traço não estão somente associadas aos usos das bacias de drenagem adjacentes as regiões costeiras, mas, também, aos processos intempéricos regionais, à geologia regional que determinam o tipo de transporte de materiais e a predominância de determinados substratos sedimentares.

Tabela 9 – Concentração de Cu, Zn, Al e Ba em sedimentos superficiais (>63 µm) do Brasil

Referência	Estuário	Origem da Contaminação	Cu (µg.g ⁻¹) Min – Max	Zn (µg.g ⁻¹) Min – Max	Al (%) Min – Max	Ba (µg.g ⁻¹) Min – Max
Lacerda et al., (2004)	Rio Jaguaribe(CE)		3,3 – 16,5	9,4 – 53,1	–	–
	Rio Curimataú (RN)	Urbano Agropecuária Carcinicultura	Nd – 11,5	Nd – 39,0	–	–
	Rio Açu (RN)		Nd – 35,5	Nd – 65,5	–	–
Jesus et al. (2004)	Ilha de Vitória(ES)	Urbano Industrial	5 – 660	27 – 812	4,1 – 12,2	–
Aguiar (2005)	Rio Ceará(CE)	Urbano – Industrial Agropecuária	1,8 – 12,6	0,6 – 20,4	0,8 – 3,5	–
	Rio Pacotí(CE)	Urbano Agricultura	Nd – 1,9	0,4 – 7	0,4 – 2,4	–
Garlipp (2006)	Rio Curimataú (RN)	Urbano Agropecuária Carcinicultura	0,15 – 25,3	1,4 – 112,9	0,2 – 8,7	3,0 – 870
Luiz–Silva et al. (2006)	Rio Pedreira (SP)	Urbano Industrial	22 – 39	88 – 99	3,1 – 3,4	33 – 38
	Rio Mourão(SP)		68 – 109	406 – 476	1,8 – 3,1	166 – 196
Torres (2009)	Rio Jaguaribe (CE)*	Urbano Agropecuária Carcinicultura	3,6 – 24,2	–	0,3 – 2,4	–
	Rio Pacotí(CE)*	Urbano Agricultura	7,7 – 10,2	–	0,9 – 1,5	–
Marques et al. (2011)	Porto do Suape(PE)	Urbano Portuária	7 – 17	27 – 69	0,6 – 2,2	–
Reitermajer, Celino e Queiroz (2011)	Rio Sauípe(BA)*	Urbano Portuária	4,6 – 20,0	0,2 – 1,8	0,06 – 0,5	–
Oliveira (2012)	Rio Jaguaribe (CE)	Urbano Agropecuária Carcinicultura	3,9 – 9,3	11,5 – 28,1	1,2 – 2,0	–
Miola, Morais e Pinheiro, (2015)	Rio Coreaú (CE)*	Urbano Agropecuária Carcinicultura	1,8 – 23	6 – 72	1,7 – 6,0	–
Paula Filho et al. (2015)	Rio Parnaíba (PI)	Urbano Indústria de Couro	1,5 – 48	2,4 – 31	–	–
Souza e Silva (2016)	Rio Pacotí (CE)	Urbano Agricultura	0,4 – 2,2	1,6 – 4,8	–	–
Este estudo (2017)	Rio Jaguaribe (CE)	Urbano Agropecuária Carcinicultura	3,8 – 23,6	15,7 – 92,5	0,5 – 5,7	95,2 – 1889,2

Nd: Não detectável, - Não existe, * fração do sedimento não mencionada

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

7.5 Correlações geoquímicas

As correlações geoquímicas permitem a obtenção de informações sobre origem e similaridade das fontes dos metais, além do comportamento ambiental destes. Entretanto, é necessária uma abordagem cautelosa, devido a coincidências matemáticas (JESUS et al., 2004). A análise de correlação de *Spearman* foi realizada para determinar as relações entre as propriedades geoquímicas do sedimento de forma conjunta, isto é, como não houve diferença estatística entre os teores de metais em sedimentos do estuário do rio Jaguaribe entre as duas estações climáticas, os dados obtidos foram trabalhados em conjunto (Tabela 10).

Tabela 10 – Matriz de correlação de *Spearman* para os dados hidroquímicos, metais e propriedades dos sedimentos do estuário do rio Jaguaribe em duas estações climáticas, chuvosa e seca (n=20). Os valores significativos de *r* se encontram em negrito.

	Sal	pH _{água}	OD	Cu	Zn	Al	Ba	COT	NT	Finos	pH _{sedim.}
Sal	1										
pH _{água}	-0,754*	1									
OD	-0,712*	0,870*	1								
Cu	0,567**	-0,728*	-0,593*	1							
Zn	0,569**	-0,673*	-0,581*	0,944*	1						
Al	0,434	-0,627*	-0,483**	0,940*	0,948*	1					
Ba	-0,701*	0,527**	0,551**	-0,472**	-0,370	-0,309	1				
COT	0,484**	-0,498**	-0,330	0,884*	0,819*	0,860*	-0,526**	1			
NT	0,147	-0,258	-0,025	0,827*	0,843*	0,846*	-0,097	0,796*	1		
Finos	0,260	-0,398	-0,417	0,539**	0,597*	0,613*	-0,283	0,688*	0,777*	1	
pH _{sedim.}	-0,771*	0,789*	0,790*	-0,839*	-0,781*	-0,705*	0,717*	-0,729*	-0,380	-0,562**	1

*correlação significativa para $p < 0,01$ ($n=20$, $r_s > |0,570|$)

**correlação significativa para $p < 0,05$ ($n=20$, $r_s > |0,447|$)

A salinidade das águas superficiais mostrou uma correlação inversamente significativa com o pH e o teor de oxigênio dissolvido das águas, bem como com o pH dos sedimentos. Este fato inesperado de maiores salinidades estarem associadas a menores pH aponta para o fato de que a salinidade na parte superior do estuário não está diretamente as águas marinhas, que possuem maiores valores de pH, corroborando dados da hidrodinâmica discutidos por Dias et al. (2016), indicando que as maiores salinidades podem ser

dercorrentes da evaporação elevada das águas doces retidas nesta porção do estuário devido a intrusão salina.

Os metais Cu, Zn e Al apresentaram correlação positiva entre si indicando uma mesma origem e processos similares controlando a deposição destes metais em sedimentos. O Ba não apresentou correlação estatística com nenhum dos demais metais, indicando diferente processos de acumulação para este metal.

O tamanho do grão é um fator que pode afetar as concentrações naturais dos metais nos sedimentos. Quando os rios entram no mar, as maiores partículas de areia e silte depositam primeiro e, em seguida, argila. Os sedimentos de grão fino tendem a ter concentrações de metal relativamente altas devido à grande área superficial específica das partículas pequenas. Esse enriquecimento deve-se principalmente à adsorção superficial e à atração iônica (WANG et al., 2017b).

Os finos (Silte+Argila) apresentaram correlações significativas positivas com Cu, Zn e Al. Esses resultados indicam que as concentrações de Zn e Cu muito provavelmente estão associadas aos argilo minerais que possuem elevados teores de Al e, podem vir a ser controladas pelo tamanho do grão como resultado dos processos naturais de intemperismo. CAUWET (1987) coloca que as correlações entre o percentual de finos e metais traços é frequentemente significativo quando o percentual de finos excede 5%.

Além do tamanho do grão, é bem estabelecido que o conteúdo da matéria da matéria orgânica seja também um importante fator no controle nas concentrações de metais nos sedimentos (ABREU et al., 2016). Isso acontece em sedimentos aquáticos porque a sua grande área superficial específica causa o aumento do número de locais específicos para a complexação de oligoelementos (MIRLEAN et al., 2003). Assim, uma vez nas águas estuarinas, os metais são rapidamente adsorvidos na matéria orgânica em suspensão e são carregados para a camada de fundo de sedimento superficial. Dessa forma, o carbono orgânico desempenha um papel importante na acumulação de metais traços nos sedimentos (MONDAY et al., 2018).

O carbono orgânico total apresentou correlação estatística significativamente positiva com os metais Cu, Zn e Al mostrando a influência desta variável na distribuição destes metais. Correlações positivas foram obtidas

também entre esses metais (Cu, Zn e Al) e nitrogênio total. Na foz do estuário, a oxidação da matéria orgânica pelo oxigênio dissolvido das águas marinhas afeta a concentração dos metais no sedimento que diminui nesta região. O Bário, por sua vez, não apresentou correlações geoestatísticas com carbono orgânico e nitrogênio. O conteúdo de carbono orgânico e nitrogênio total apresentaram correlação geoestatística, também, com o teor de finos, mostrando que esta matéria orgânica sedimentar é constituída de materiais finos, muito provavelmente oriundos da estabilização e floculação da matéria orgânica dissolvida.

A partir dos resultados de correlação, a associação com o carbono orgânico total pode ser vista como o principal mecanismo para acumulação, retenção e dispersão em um sistema que tenha uma fonte constante de Zn, Cu e Al. Muitos metais traços interagem fortemente com ligantes orgânicos específicos, e acredita-se que as diferenças no ciclo da matéria orgânica natural (MON) podem afetar profundamente o ciclo da maioria dos metais traços (WEN; WARNKEN; SANTOSCHI, 2008). Assim, quando as concentrações de COT no sedimento flutuam ao longo das estações, como observado estatisticamente entre as estações climáticas, os níveis de metal adsorvidos no sedimento podem mudar em paralelo (BUGGY; TOBIN, 2008). Entretanto, neste estudo não foi observada esta variabilidade dos teores de metais entre as estações, mas há com esta correlação com a matéria orgânica indícios de que fatores que a remobilizem podem colocar metais disponíveis, o que pode ser também avaliado pela extração sequencial a ser apresentada a seguir.

Os valores do pH indicam a acidez ou alcalinidade em sedimento ou da água e influenciam fortemente a solubilidade dos metais. Os altos valores de pH promovem a adsorção e a precipitação, enquanto os baixos valores de pH podem reduzir a carga superficial negativa de matéria orgânica, partículas de argila e óxidos de Fe–Mn–Al, e especialmente solubilizar sulfetos, enfraquecendo a força da associação de metais e impedindo a retenção de metais pelos sedimentos (ZHANG et al., 2014). Dessa forma, sedimentos mais ácidos contribuem para baixa concentração de metal como consequência do processo de lixiviação. Entretanto, a medida que a ação da maré, aumenta o pH, ocorre a precipitação de metal e uma acumulação dos metais (SANTOS-BERMEJO; BELTRÁN; GÓMEZ-ARIZA, 2003).

Entretanto, este efeito de pH não foi observado para os metais Cu, Zn e Al que apresentaram correlação inversa ao pH dos sedimentos que apresentaram uma variabilidade entre 7,21 a 8,66, conforme descrito anteriormente. Porém, as correlações entre pH do sedimento e o bário foram positivas, mostrando que a medida que aumenta o pH do sedimento ocorre um aumento dos teores de Ba.

7.6 Partição geoquímica dos metais

A mensuração da concentração total de metal é fundamental aspecto da avaliação da qualidade dos sedimentos. No entanto, o fracionamento geoquímico dos metais é crucial, porque a forma química influenciará a mobilidade, capacidade de transporte e comportamento químico. Portanto, foi proposto um procedimento de extração sequencial para avaliar a força da associação entre metais e sedimentos (Wang et al., 2015). Os limites de detecção para a fração geoquímica de cada metal estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Média e desvio padrão dos limites de detecção dos metais para a fração geoquímica

Ld ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	F1	F2	F3	F4	F5
Cu	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,2
Zn	0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,6 ± 0,2	0,4 ± 0,1	3,3 ± 1,0
Al	2,8 ± 1,5	2,8 ± 1,5	3,1 ± 1,8	8,7 ± 5,1	338,9 ± 76,4
Ba	3,1 ± 2,2	3,7 ± 2,5	3,9 ± 1,8	2,7 ± 0,8	2,7 ± 0,6

Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo o autor .

As frações geoquímicas determinadas correspondem a:

F1 = fração trocável-solúvel;

F2 = fração ligada aos carbonatos;

F3 = fração ligada aos óxidos de ferro e manganês;

F4 = fração ligada a matéria orgânica e,

F5 = fração residual que está ligada a matriz mineralógica.

Os resultados obtidos mostraram que os metais depositaram em distintas frações, indicando que a metodologia de Beltran et al. (2010) apresenta resultados seletivos para as diferentes frações geoquímicas sedimentares do estuário do semiárido. Apesar da variação das frações existentes para cada

metal, a fração residual foi a dominante entre todos os metais, com exceção do bário. Os teores de metais Cu, Zn, Al e Ba nas frações determinadas (F1 a F5) em $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabela 13 a 16) foram transformados em percentuais da concentração total para melhor expressar a distribuição geoquímica dos metais entre estas frações (Figuras 18 a 21).

7.6.1 Cobre

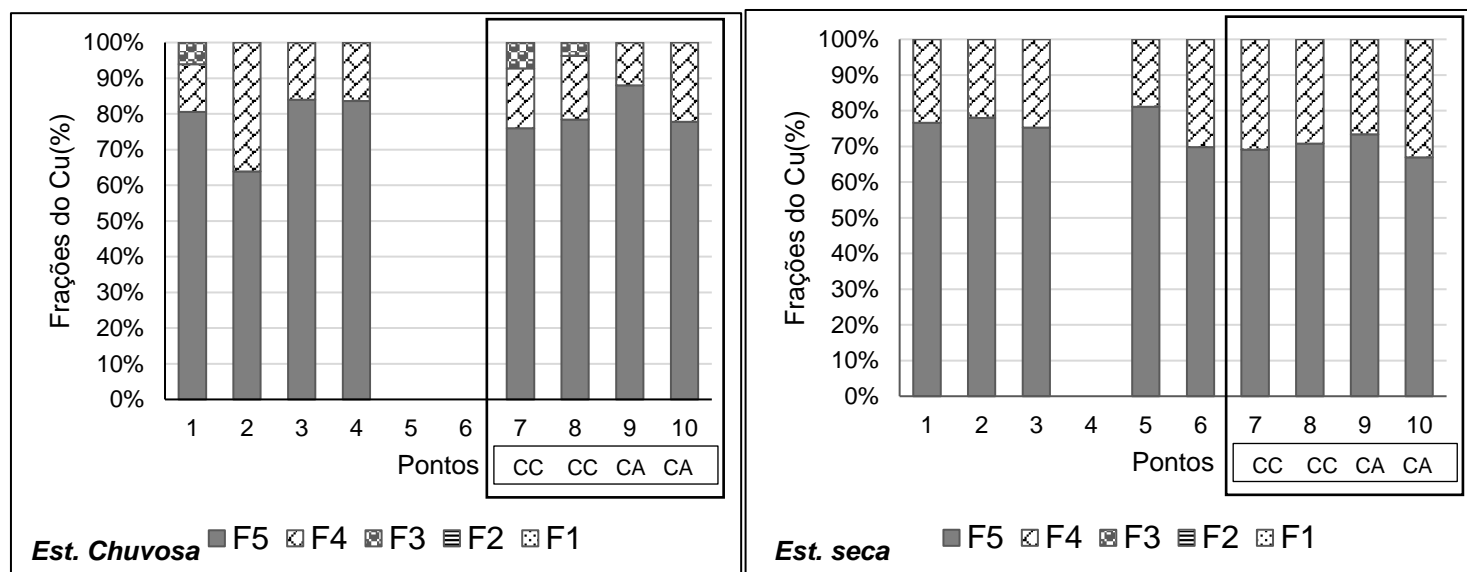
A distribuição de cobre apresentou variação dos teores entre frações estudadas (Figura 18). Nos pontos avaliados, o cobre se apresentou em sua maioria preferencialmente ligado a fração residual (F5), seguido da fração orgânica (F4) e em alguns pontos com percentuais menores ligados a óxido de ferro e manganês (F3). Os teores de Cu na fração trocável (F1) e ligada aos carbonatos (F2) se apresentam abaixo do LD (Tabela 12).

Tabela 12 – Concentrações das frações geoquímicas, soma das frações e recuperação da extração sequencial do cobre em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)

Est.	Ponto	F1	F2	F3	F4	F5	Σ Frações	Total Cu($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Rec. (%)	
Chuvosa	1			0,7	1,5	9,0	11,2	12,0	93,3	
	2				6,4	11,2	17,6	16,0	110,2	
	3				3,1	16,5	19,7	19,5	100,9	
	4		<Ld		2,0	10,0	11,9	11,8	101,1	
	7			1,0	2,2	10,1	13,2	13,6	97,4	
	8			0,8	3,5	15,6	19,9	20,1	98,6	
	9				1,6	11,4	13,0	13,4	96,5	
	10				1,6	5,7	7,4	6,8	108,1	
	Seca	1				3,6	11,9	15,5	15,2	102,0
		2				4,0	14,2	18,2	18,2	100,1
3					3,0	9,3	12,3	12,5	98,4	
5					0,7	3,0	3,7	3,9	96,4	
6			<Ld		0,9	2,0	2,8	3,8	74,6	
7					4,4	9,8	14,2	14,0	101,9	
8					7,3	17,6	24,9	23,6	105,4	
9					3,9	10,6	14,5	14,8	97,9	
10					3,1	6,3	9,4	9,4	100,0	

Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo o autor

Figura 18 – Resultados da extração sequencial do cobre em sedimentos superficiais do canal principal, canal do Cumbe(CC) e do Amor(CA) do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)



Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo o autor.

Durante a estação chuvosa, a fração ligada óxido de ferro e alumínio (F3) variou de 6% a 8%. A ocorrência dessa fração apenas no período de chuvas pode estar atribuída ao escoamento superficial em região da ponte da BR-304 (Ponto 1) e lavagem dos sedimentos das áreas desmatadas de carcinicultura (Pontos 7 e 8) pelas chuvas, carreando estes metais para o Canal do Cumbe, onde serão depositados, junto a esta fonte, conforme observado anteriormente na Figura 14.

A fração orgânica nesses sedimentos variou de 13% a 36%, no canal principal, com maior porcentagem no ponto 2, em Aracati, que pode ser uma resposta das fontes de matéria orgânica que mostrou correlação significativa com Cu. Eschrique et al. (2014) utilizando as frações de nitrogênio inorgânico dissolvido como indicadores ambientais pontuou que nesta região efluentes da carcinicultura e de esgotamento urbano inadequado são responsáveis por elevados teores de N-NH₄ (nitrogênio amoniacal), corroborando com as observações do presente estudo. Nos canais secundários, a fração orgânica variou entre 12% e 22%. Por fim, a fração residual do cobre (F5) constituiu a maior porcentagem das amostras e variou de 64% a 84% no canal principal, e de 76 na 88%, nos canais secundários.

Na estação seca, as frações trocáveis (F1), carbonática (F2) e ligada aos óxidos (F3) ocorreram abaixo do limite de detecção. A concentração da fração orgânica de Cu variou de 19% a 30% no canal principal, e de 27 a 33% no canais secundários, sendo estes valores superiores ao encontrados no período de chuvas. Esta tendência pode ser atribuída às correntes mais fortes durante a estação úmida, com os metais também tendendo a estar presentes na coluna de água em vez de serem depositados no sedimento de fundo, devido à forte turbulência da água (NAJAMUNDDIN et al., 2016).

A associação do Cu principalmente aos minerais primários e secundários, seguida da sua complexação com a matéria orgânica indicam que a mobilidade desses elementos é relativamente baixa. Os metais litogênicos são predominantemente encontrados na fração residual de sedimentos, onde as porcentagens altas indicam que os sedimentos são relativamente não contaminados. No entanto, os percentuais de metais nas frações mais lábeis (óxidos de ferro e manganês e matéria orgânica) derivam principalmente de fontes antropogênicas e são indicativas de poluição, pois são vulneráveis a pequenas mudanças nas condições ambientais (PASSOS et al., 2010; CANUTO et al., 2012).

Em um estudo realizado no mesmo estuário, Oliveira (2012) analisou o comportamento geoquímico dos metais em sedimentos e encontrou menores teores ligado a matéria orgânica(3,8%), e mais de 90% do cobre na fração residual. A autora afirma que método utilizado para a extração de tal fração pode não ter sido eficiente, sugerindo que os metais nessa fração estariam mais ligados à matéria orgânica de origem refratária, o que foi confirmado no presente estudo.

Chakraborty (2012) analisou as distribuições de metais em sedimentos costeiros e estuarinos na costa leste da Índia, sob influências de atividades similares as do estuário do Jaguaribe, como a agricultura, a carcinicultura e em menor contribuição da indústria, e concluiu que o Cu foi igualmente distribuído nas frações residuais e na fração orgânica. Zhang et al. (2012), na baía Hailing, uma importante zona de maricultura na costa sul da China, também encontrou resultados semelhantes.

As zonas de aquicultura intensiva geram grandes quantidades de resíduos orgânicos que resultam em aumento da taxa de deposição de matéria

orgânica, geralmente uma ou duas ordens de magnitude maior que a sedimentação natural, o que pode alterar a biogeoquímica dos sedimentos, levando a imobilização do Cu nesta forma, devido à tendência deste elemento de complexar principalmente com ligantes orgânicos (SKRABAL, DONAT, BURDIGE, 2000; YOKOYAMA, ABO, ISHIHI, 2006; NEMAT, BAKAR, ABAS, 2009; MARTINEZ-GARCIA et al. 2015). Outros autores também observaram o comportamento do Cu similar na presença de distintas fontes (CORDEIRO et al., 2015; PEJMAN et al., 2017; BOTWE et al., 2017; BONNAIL et al., 2017).

7.6.2 Zinco

O zinco se apresentou ligado aos carbonatos (F2), aos óxidos de ferro e manganês (F3), à fração orgânica (F4) e a residual (F5). Os teores de Zn na fração trocável (F1) foram abaixo do LD (Tabela 13, Figura 19).

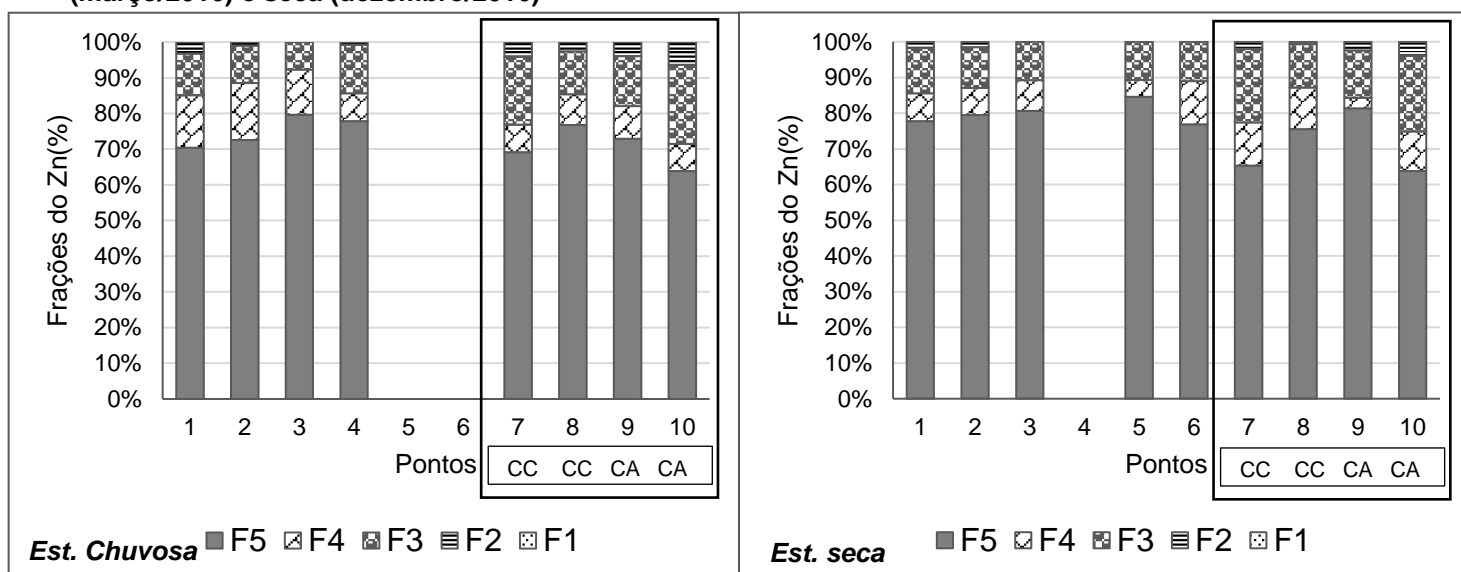
Tabela 13 – Concentrações das frações geoquímicas, soma das frações e recuperação da extração sequencial do zinco em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)

Est.	Ponto	F1	F2	F3	F4	F5	Σ Frações	Total Zn(µg.g ⁻¹)	Rec. (%)	
Chuvosa	1		1,2	4,4	5,5	26,3	37,4	40,9	91,3	
	2			5,5	8,4	38,1	52,0	56,6	91,9	
	3			5,0	8,1	51,2	64,3	77,3	83,1	
	4	<Ld		9,6	5,5	54,7	69,7	51,74	134,7	
	7		2,7	12,5	5,0	45,5	65,7	52,6	124,9	
	8		2,4	11,0	7,9	70,1	91,3	71,6	127,6	
	9		2,6	9,5	6,1	49,2	67,5	50,07	134,8	
	10		2,3	8,1	2,8	23,2	36,4	28,1	129,6	
	Seca	1		1,0	7,4	4,6	45,8	58,9	54,0	108,9
		2		1,1	8,4	5,6	58,4	73,6	78,2	94,0
3				5,5	4,4	41,4	51,3	45,5	112,7	
5				2,1	0,9	16,4	19,4	15,7	123,4	
6		<Ld		1,3	1,5	9,4	12,3	16,4	74,6	
7			1,0	10,4	6,1	32,8	50,2	46,4	108,2	
8				9,3	8,9	57,4	76,0	92,6	82,1	
9			1,1	6,3	1,4	38,7	47,6	50,3	94,6	
10			1,7	9,3	4,9	27,9	43,8	36,5	120,1	

Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo o autor.

No canal principal, a fração ligada aos carbonatos (F2) esteve presente apenas no ponto 1 e 2. Nos canais secundários, os valores desta fração (F2) foram maiores na estação chuvosa do que na estação seca. A presença de carbonatos associada a aluminossilicato de cálcio foi observada através de microscopia eletrônica de varredura em sedimentos do estuário do rio Jaguaribe, mostrando ser um importante carreador geoquímico nesta região de clima semiárido (MIGUENS et al., 2011). A maioria dos metais introduzidos pela atividade humana está presente em frações intercambiáveis e ligada aos carbonatos, através de forças fracas de ligação e, portanto, são mais móveis nos sedimentos, possuem maior biodisponibilidade e representam maior risco para o ambiente (NAJAMUNDDIN et al, 2016).

Figura 19 – Resultados da extração sequencial do zinco em sedimentos superficiais do canal principal, canal do Cumbe(CC) e do Amor(CA) do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)



Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo o autor.

O resultado da fração ligada aos óxidos (F3), a segunda mais predominante, foi semelhante entre as duas estações e variou no canal principal de 8-14% na estação chuvosa e de 11-13% na estação seca, mostrando que o zinco pode ser remobilizado através de processo de redução que altere as deposições de ferro e manganês. Nos canais secundários os maiores percentuais obtidos nas duas estações foram no ponto 7, no canal do Cumbe, e no ponto 10, canal do Amor.

A concentração nas frações ligadas a matéria orgânica (F4) foram maiores no canal principal no período chuvoso do que no de seca. Já nos canais secundários, observou-se um comportamento contrário, sendo as maiores concentrações na estação seca do que na chuvosa.

Com relação a fração residual (F5), o maior valor foi observado no ponto 3 com 80% de zinco ligado a essa fase. Os menores valores foram encontrados no canal do Cumbe (69%) e canal do Amor (64%). Na seca, foi observado o mesmo comportamento, mostrando porcentagens similares para esta fração.

Dessa forma, as maiores frações para o Zn foram na fase residual, seguida da fração reduzível e oxidável que apresentaram teores similares, corroborando as observações obtidas através das correlações estatísticas onde o zinco mostrou comportamento geoestatístico inversamente significativo ao dos teores de oxigênio nas águas estuarinas. Os metais quando associados aos óxidos de Fe e Mn podem ser liberados sob condições redutoras, uma vez que mudanças no potencial redox podem induzir a dissolução dos óxidos. Já, quando associado a matéria orgânica, embora em menor proporção no caso do zinco e maior no caso do cobre no estuário do Jaguaribe, o metal pode ser liberado sob condições de oxidação, que ocorre durante a ressuspensão de sedimento (por exemplo, dragagem, correntes, inundações e marés), fazendo com que partículas do sedimento entrem em contato com águas ricas em oxigênio (MORILLO et al., 2004; MAO et al., 2017; TRAMONTE et al., 2018).

No trabalho de Oliveira (2012), utilizando diferente metodologia de extração sequencial, o zinco nos sedimentos estuarinos do canal principal se encontrou ligado aos carbonatos (0,3%), óxidos de ferro e manganês (3,3%) e mais de 90% a fração residual nos sedimentos estuarinos mostrando que a metodologia do presente estudo permite extrair as frações lábeis de uma forma eficiente, ou ainda, pode se dever ao aumento da emissão das frações mais lábeis de zinco para o estuário estudado nos últimos 5 anos.

A distribuição do Zn nos sedimentos do estuário do Jaguaribe foi semelhante ao estudo de Mao et al. (2017), realizado em sedimentos de área da aquicultura em desenvolvimento, na baía sul de Hangzhou, na China, que encontraram mais de 60% do Zn estava ligado a fração residual, seguida da fração redutível e outras frações. Já Zhang et al. (2012), em áreas de aquicultura desenvolvida, observou que o Zn esteve também principalmente associado à

fração residual, no entanto foi seguido pela fração oxidável e demais frações, mesmo comportamento obtido pelo cobre mencionado na seção acima. Botwe et al. (2017), em zona portuária, obtiveram o Zn ligado em sua maioria a fração residual e reduzível, seguida da fração trocável e carbonática, sendo a fração oxidável a de menor importância, assim como outros trabalhos (CORINGA et al., 2016; ZHANG et al., 2017), mostrando a afinidade do zinco por colóides inorgânicos de Fe e Mn (VEGA:WENG, 2013; LUAN; VADAS, 2015).

7.6.3 Alumínio

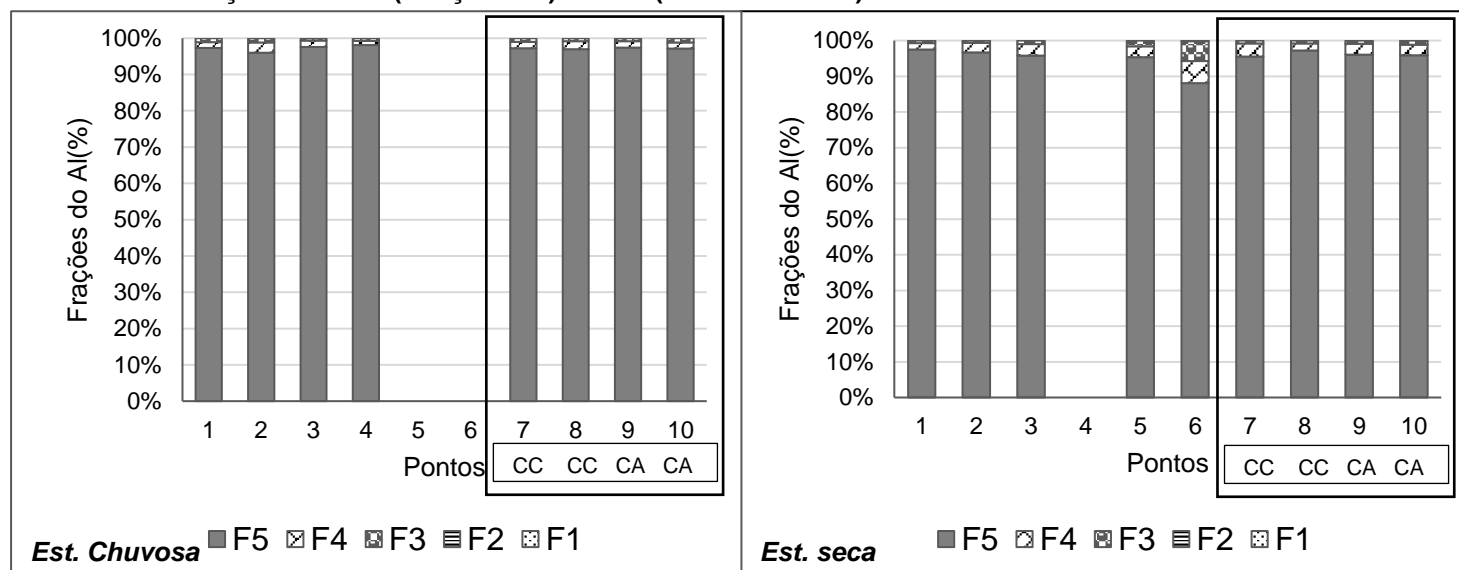
A distribuição das frações do alumínio nas duas estações climáticas e em todos os pontos de coleta foram bastantes similares (Tabela 14, Figura 20).

Tabela 14 – Concentrações das frações geoquímicas, soma das frações e recuperação da extração sequencial do alumínio em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)

Est.	Ponto	F1	F2	F3	F4	F5	Σ Frações	Total Al(μg.g ⁻¹)	Rec. (%)	
Chuvosa	1			272,3	381,9	23825,7	24480,0	25047,2	97,7	
	2			340,2	829,7	28312,6	29482,5	39895,0	73,9	
	3			274,9	751,0	41970,2	42996,1	52263,7	82,3	
	4		<Ld	193,0	325,6	26558,4	27077,1	36162,1	74,9	
	7			262,8	474,9	25611,8	26349,6	28099,1	93,8	
	8			258,4	723,8	31767,2	32749,4	43234,2	75,7	
	9			271,3	559,8	31075,1	31906,2	35985,4	88,7	
	10			169,3	261,0	14457,9	14888,2	14919,8	99,8	
	Seca	1			214,7	582,5	30964,3	31761,6	38911,8	81,6
		2			212,7	922,4	33430,4	34565,4	56775,4	60,9
3			<Ld	225,2	735,7	21778,6	22739,5	37031,4	61,4	
5				98,32	189,1	5829,6	6117,0	6316,2	96,8	
6			5,4	205,36	229,1	3242,4	3682,2	5257,2	70,0	
7				264,3	1212,7	31570,6	33047,7	30902,3	106,9	
8				324,4	804,5	39870,6	40999,5	54352,0	75,4	
9				230,5	759,2	24384,0	25373,7	37662,4	67,4	
10				340,5	865,5	28053,2	29259,1	21919,5	133,5	

Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo o autor.

Figura 20 – Resultados da extração sequencial do alumínio em sedimentos superficiais do canal principal, canal do Cumbe(CC) e do Amor(CA) do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)



Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo o autor.

Em sua grande maioria, mais de 90% do Al esteve ligado a fração residual e, em menor proporção à fração orgânica e fração de óxidos de Fe e Mn, variando entre 1% a 6%.

Os resultados obtidos sugerem que Al nos sedimentos do Rio Jaguaribe é fortemente fixado na fração residual, sendo portando ligado aos minerais primários e secundários de silicato, o que é indicativo de sua origem litogênica, e logo, não é facilmente mobilizado. Outros trabalhos apresentaram o alumínio também predominantemente na fase residual (CORDEIRO et al., 2015; BOTWE et al., 2017; BONNAIL et al., 2017; PALLEIRO et al., 2017, NARS et al., 2018, SOLIMAN, ZOKM, OKBAH, 2018).

A baixa recuperação obtida para o Al no presente estudo tanto para a abertura pseudototal como da extração sequencial podem ter inviabilizado as detecções deste elemento em teores próximos ao limite de detecção e devem ser vistos com cuidado em termos absolutos.

7.6.4 Bário

As associações de bário com as cinco fases geoquímicas apresentaram ampla variabilidade (Tabela 15, Figura 21). Esta variabilidade pode ser resultado

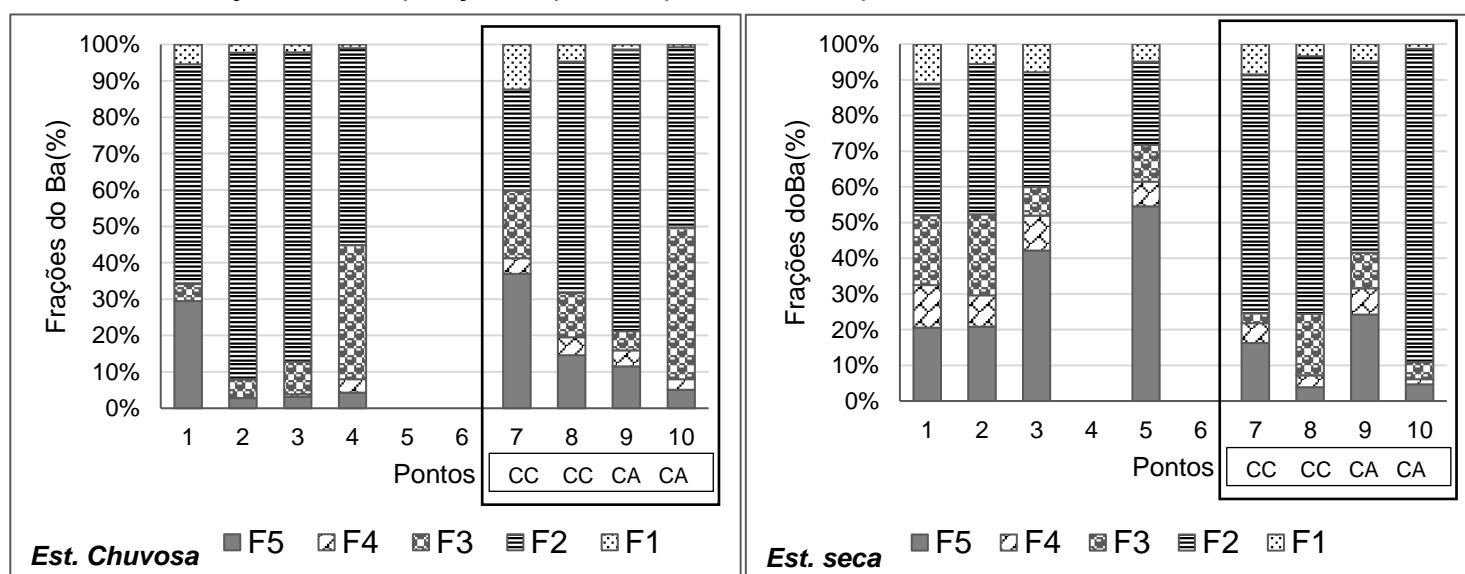
da alta reatividade do bário, das variações na atividade biológica sobrejacente, proveniência sedimentar, taxas de sedimentação e do ciclo de bário dentro dos sedimentos (GONNEEA; PAYTAN, 2006).

Tabela 15 – Concentrações das frações geoquímicas, soma das frações e recuperação da extração sequencial do bário em sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)

Est.	Ponto	F1	F2	F3	F4	F5	Σ Frações	Total Ba (µg.g ⁻¹)	Rec. (%)
Chuvosa	1	15,3	170,0	13,2	<Ld	82,9	281,4	363,5	77,4
	2	29,2	1182,9	67,1	<Ld	36,6	1315,8	1889,2	69,6
	3	14,3	562,5	59,4	<Ld	21,0	657,2	634,3	103,6
	4	13,6	754,2	512,8	51,8	59,3	1391,8	1843	75,5
	7	15,4	34,6	23,1	5,3	46,0	124,4	95,21	130,6
	8	13,5	182,4	34,8	14,2	41,7	286,6	284,9	100,6
	9	6,6	381,8	26,0	21,9	56,6	492,9	536,5	91,9
	10	11,1	780,7	655,5	45,8	80,4	1573,6	1732	90,8
Seca	1	42,8	142,6	75,7	46,0	79,5	386,6	429,9	89,9
	2	21,8	166,0	89,5	34,7	82,2	394,2	361,2	109,1
	3	73,2	300,6	74,3	91,3	394,0	933,4	694,1	134,5
	5	70,9	338,0	150,2	99,5	791,3	1449,8	1325,0	109,4
	7	21,0	165,0	6,9	13,7	40,1	246,7	275,5	89,5
	8	24,5	516,0	123,3	23,8	27,5	715,1	647,4	110,5
	9	24,3	267,5	49,3	37,0	120,8	498,9	486,3	102,6
	10	18,1	1198,5	65,3	19,5	63,5	1365,0	1867,5	73,1

Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo o autor.

Figura 21 – Resultados da extração sequencial do bário em sedimentos superficiais do canal principal, canal do Cumbe(CC) e do Amor(CA) do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)



Fonte: Dados do trabalho. Elaborado pelo o autor.

O bário encontrou-se ligado a fração trocável (F1) em baixos percentuais, variando de 1 a 12% nas duas estações, com máximo teores no canal do Cumbe (12%) no período de chuvas, e próximo a ponte da BR-304, ponto 1 (11%) no período de seca, mostrando que embora presente em baixos percentuais nestas frações, o conteúdo do metal em frações lábeis pode explicar sua ampla distribuição em período chuvoso como observado neste estudo (Figura 17).

Em sua maioria o Ba apresentou-se ligado aos carbonatos (F2). À medida que o pH aumenta e na presença de carbonato, o carbonato de bário torna-se a espécie dominante, conforme apontaram as correlações geostatísticas do presente estudo. As médias das concentrações de bário ligada aos carbonatos (F2), na estação chuvosa e seca, foram de 65% e 52%, respectivamente. Nas chuvas, os maiores valores encontrados foram no ponto 2 (90%) próximo a cidade de Aracati e e menores valores no canal do Cumbe ponto 7 (28%). Na seca, o maior valor encontrado foi no canal do amor, ponto 10 (88%), e menor no ponto 5 (23%) no canal principal.

A fração ligada aos óxidos de Fe e Mn (F3) exibiu uma média de 22% no período de chuvas, variando de 42% no canal do Amor a 5% na porção superior do estuário (pontos 1 e 2). Já no período seco, a média foi de 11%, com maiores valores na porção superior 23 % (ponto 2) e menores nos canais secundários 3% (ponto 7).

Com a matéria orgânica, o bário forma complexos de forma limitada (WHO, 1990), conforme observado neste estudo onde somente em média 6% do Ba estão associados à matéria orgânica sedimentar, o que também foi demonstrado pelas correlações inversamente proporcionais entre o bário e a matéria orgânica sedimentar, neste estudo.

A fração residual apresentou durante o período de chuvas variou de 5 % no canal do Amor à 37% no canal do Cumbe e na estação seca variou de 5% no canal do Amor a 55% na foz do estuário.

Conforme foi observado, a fase ligada aos carbonatos foi predominantemente encontrada nos sedimentos do rio Jaguaribe, o que corrobora com os trabalhos realizados por Aguiar et al. (2014) na plataforma do Ceará, onde o bário mostrou fortes correlações com os carbonatos.

Outros estudos, embora utilizando métodos de extração sequencial diferentes também demonstraram o potencial de Ba estar ligado a diversas fases

nos sedimentos. Bonnail (2017) encontrou no baixo do rio Ribeira de Iguape, que o Ba estava associado em mais de 50% na fração solúvel e ligada aos carbonatos.

Sutherland (2000) estudou a geoquímica de metais no Rio Manoa, Havai, e concluiu que cerca de 30% do Ba estava ligado as frações trópcaveis e aos carbonatos, 40% ligado a fração reduzida e cerca de 25% ligado a fase residual. A fração orgânica para os dois estudos obteve os menores teores, assim como o presente trabalho.

7.7 Avaliação de risco dos sedimentos superficiais do estuário do rio Jaguaribe

7.7.1 Guias de qualidade de sedimentos nacionais e internacionais (GQSs)

Inicialmente, os teores de Cu e Zn foram comparados com valores delimitados pelo guia de qualidade do sedimento canadense (CCME, 2001) e pela resolução do CONAMA 454/2012 (BRASIL, 2012), que estabelece diretrizes e procedimentos mínimos para a avaliação de material dragado e aqui no presente trabalho foi considerado como guia de qualidade do sedimento (GQSs) (Tabela 16).

Tabela 16 – Diferentes limites guias de qualidade do sedimento (GQSs) e teores totais observados no estuário do rio Jaguaribe (CE)

Metal	Teores totais Jaguaribe (Min-Máx)		CCME (2001)		CONAMA 454/12 (LONG et al., 1995)	
	Chuvosa	Seca	TEL	PEL	Nível 1 (ERL)	Nível 2 (ERM)
ug.g⁻¹						
Cu	4,0 – 20,1	3,8 – 23,6	18,7	108	34	270
Zn	19,3 – 77,3	15,7 – 92,6	124	271	150	410

Fonte: Elaborado pelo autor.

O guia de qualidade estabelecido pelo CCME (2001) é baseado nos valores de TEL (*Threshold Effect Level*), concentração limiar abaixo da qual são raramente esperados efeitos biológicos adversos, e PEL (*Probable Effect Level*), concentração acima da qual os efeitos adversos à biota provavelmente ocorrem. As concentrações entre os dois limites representam efeitos que pode ocorrer

ocasionalmente. Semelhantemente, os valores adotados pela resolução CONAMA 454/12, com base em LONG et al. (1995), também apresentam dois níveis correspondentes: um primeiro nível referente ao ERL (*Effects Range Low*) e o segundo nível referente ERM (*Effects Range Median*).

A partir da comparação dos resultados do estuário do rio Jaguaribe com os limites expressos nos diferentes GQSs foi possível observar que as concentrações de zinco obtidas foram menores que os limites estabelecidos para este metal em todos os níveis. Para o cobre, as concentrações encontradas em alguns pontos de coleta foram maiores que os limites estabelecidos pelo TEL, indicando que acima dessa concentração a toxicidade podem ocasionalmente ser observada. Os valores acima desse limite ocorreram nos pontos 2 e 3 no canal principal, e ponto 8 no canal do Cumbe que recebe efluentes da carcinicultura.

Assim, baseando-se nos teores totais dos metais encontrados nos sedimentos do estuário do rio Jaguaribe, observa-se que apenas para o Cu podem acontecer ocasionalmente efeitos adversos a biota aquática local. No entanto, quando falamos em concentrações das frações do cobre, observamos que este se apresentou cerca de 60% ligado a fração residual, espécie dificilmente mobilizada. Nas frações ligadas aos óxidos e a matéria orgânica que indicam uma maior mobilidade, as concentrações deste metal foram menores que os limites estabelecidos pelos guias, indicando uma baixa probabilidade de ocorrerem efeitos adversos á biota.

Comparar as concentrações medidas de metais e os valores de GQSs, pode ser útil como um primeiro passo na avaliação da qualidade dos sedimentos (PEJMAN et al., 2017). Santana, Lotufo e Abessa (2017), em trabalho de revisão sobre a contaminação antrópica e seus efeitos em estuários do litoral cearense, e observou um enriquecimento do sedimento por Hg e Cu, e Zn particulado na água no estuário do rio Jaguaribe, no entanto nenhuma investigação dos danos ecológicos foram realizadas até o momento no local, sugerindo estudos que possam elucidar se a assimilação dos metais prejudica as eficiências metabólicas das espécies ou se representam risco de biomagnificação no estuário.

7.7.2 Fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (IGEO)

O fator de enriquecimento e o índice de geoacumulação são indicadores bastante utilizados na literatura para a estimar a entrada antropogênica de metais no sedimento. Como abordado previamente, a utilização dos valores do folhelho médio como *background* geoquímico para o cálculo destes índices tem sido contestada devido a grande variabilidade da composição do folhelho nos diferentes locais amostrados, dessa forma são recomendados a utilização de valores *backgrounds* geoquímicos regionais.

Para o estuário do rio Jaguaribe não existem valores de *background* geoquímicos, portanto, para o presente trabalho foram utilizados os teores de metais encontrados em sedimentos marinhos da plataforma continental do Ceará por AGUIAR et al. (2014) como *background* geoquímico, já que o estuário do Jaguaribe se apresenta amplamente afetado por condições tipicamente marinhas, como observado anteriormente.

Os valores calculados dos fatores de enriquecimento para os metais Cu, Zn e Ba estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Fator de enriquecimento para Cu, Zn, Ba nos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)

FE	Cu		Zn		Ba	
	Chuvosa	Seca	Chuvosa	Seca	Chuvosa	Seca
Pontos						
1	0,7	0,6	0,9	0,8	0,0	0,0
2	0,6	0,5	0,8	0,8	0,1	0,0
3	0,6	0,5	0,8	0,7	0,0	0,0
4	0,5	–	0,8	–	0,1	–
5	–	0,9	–	1,4	–	0,3
6	0,9	1,1	1,5	1,7	0,3	0,4
7	0,7	0,7	1,0	0,8	0,0	0,0
8	0,7	0,7	0,9	0,9	0,0	0,0
9	0,6	0,6	0,8	0,7	0,0	0,0
10	0,7	0,7	1,0	0,9	0,2	0,1

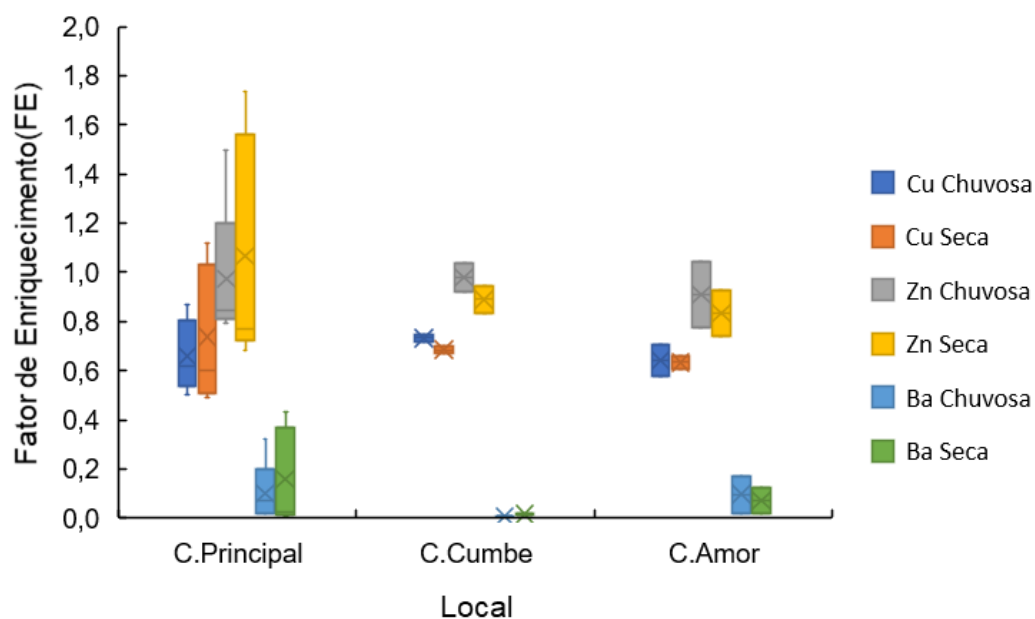
Fonte: O autor. Elaborado pelo autor

Conforme a Tabela 18 e os critérios de classificação dos FEs (Tabela 4), somente Cu e Zn, mostraram pouco enriquecimento ($FE > 1$), nos pontos 5 e 6, localizados na foz do estuário. A distribuição geoquímica do Cu e Zn mostrou segundo a partição geoquímica ser dependente do pH, tanto das águas

superficiais estuarinas como do pH dos sedimentos, bem como dos teores de matéria orgânica dos sedimentos. Entretanto, predominantemente associados a fração residual dos sedimentos, mostrando que este pouco enriquecimento muito provavelmente é de origem natural. O Ba apresentou os menores valores exibindo nenhum enriquecimento ($FE < 1$).

A Figura 22 ilustra a tendência de enriquecimento dos metais nas diferentes estações e canais, apresentando maiores valores de fator de enriquecimento para o Zn e Cu no canal principal. Este resultado sugere que os metais nos sedimentos da bacia do rio Jaguaribe estão próximos dos valores de *background* geoquímico regional, propostos por AGUIAR et al. (2014).

Figura 22 – Fator de enriquecimento (FE) para os metais Cu, Zn, Al nos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)



Fonte: O autor. Elaborado pelo autor

Oliveira (2012) calculou FE para este estuário e obteve resultados semelhantes para os valores de FE, sendo estes inferiores a 1,5 para Zn e Cu. Por outro lado, na pluma estuarina foram obtidos valores maiores que 1,5, ocorrendo um enriquecimento do estuário para pluma.

Os valores do índice de geoacumulação (IGEO) calculados estão apresentados na Tabela 18 para o Cu, Zn e Al e variaram, respectivamente, de 1,5, 2,1 e 1,3 na foz do canal principal a 4,1, 4,6, 4,7 no canal do Cumbe.

Segundo a Tabela 5, os sedimentos apresentaram uma classificação de moderadamente poluída à fortemente poluída para esses metais. Para o Ba, o IGEO apresentou pouca ou nenhuma poluição.

Os teores determinados neste estudo foram obtidos na fração < 0,063 mm, a mais importante para processos de adsorção e transporte de metais. Entretanto, os valores de background geoquímico utilizados foram os de Aguiar et al. (2014) obtidos na fração <2mm, onde os teores dos elementos apresentam-se, em geral, mais diluídos o que gera uma superestimação do IGEO, ainda que seja utilizado o fator 1,5 para compensar as possíveis flutuações nos percentuais das diferentes frações granulométricas.

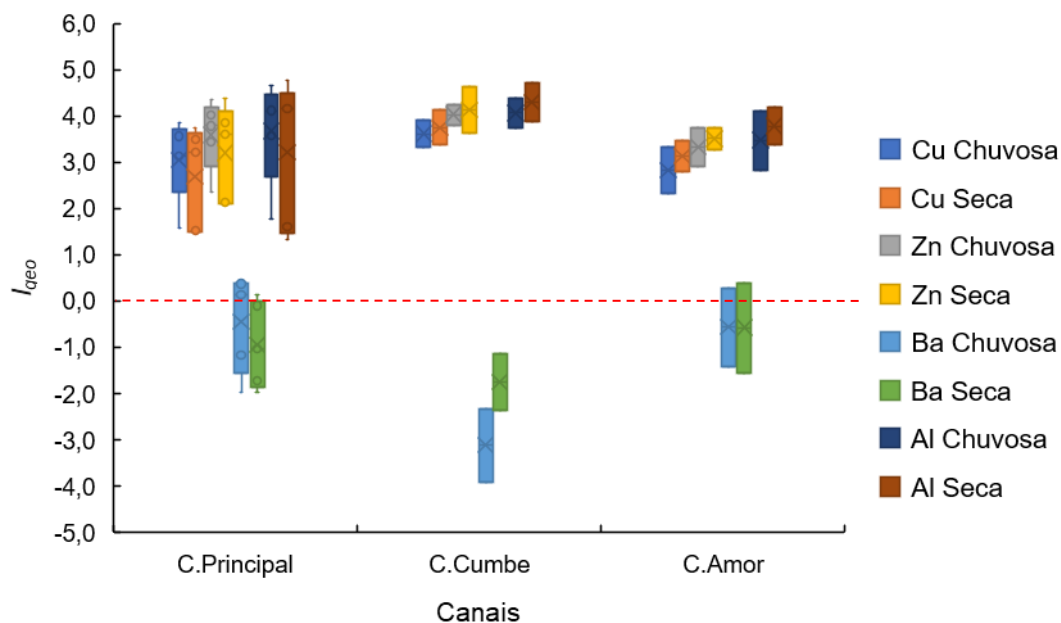
Tabela 18 – Valores do índice de geoacumulação para Cu e Zn nos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)

Igeo	Cu		Zn		Al		Ba	
	Chuvosa	Seca	Chuvosa	Seca	Chuvosa	Seca	Chuvosa	Seca
Pontos								
1	3,1	3,5	3,4	3,8	3,6	4,2	-2,0	-1,7
2	3,6	3,7	4,0	4,4	4,3	4,8	0,4	-2,0
3	3,9	3,2	4,4	3,6	4,6	4,2	-1,2	-1,0
4	3,1		3,8		4,1		0,4	
5		1,5		2,1		1,6		-0,1
6	1,6	1,5	2,4	2,1	1,8	1,3	0,1	0,1
7	3,3	3,4	3,8	3,6	3,8	3,9	-3,9	-2,4
8	3,9	4,1	4,3	4,6	4,4	4,7	-2,3	-1,1
9	3,3	3,5	3,7	3,7	4,1	4,2	-1,4	-1,5
10	2,3	2,8	2,9	3,3	2,8	3,4	0,3	0,4

Fonte: o autor. Elaborado pelo autor.

A partir da Figura 23 pode-se observar que a distribuição dos índices de geoacumulação para os metais nas diferentes estações e canais foram semelhantes.

Figura 23 – Índice de geoacumulação para os metais Cu, Zn, Al e Ba nos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)



Fonte: o autor. Elaborado pelo autor.

7.7.3 Código de avaliação de risco de mobilidade (CARM)

O código de avaliação de risco mobilidade (CARM) revela a intensidade da mobilidade do metal, o que não indica necessariamente a gravidade do risco no ambiente aquático desejado (PEJMAN et al., 2017). Os resultados do para os metais investigados estão presentes na Tabela 19.

Apenas Zn e Ba apresentaram valores para o CAR, já que foram os únicos metais que apresentaram concentrações acima do limite de detecção para as frações trocável e carbonática. Os valores de CAR estão na faixa de 1,5 – 6,3% para o Zn, já o Ba apresentou 28 – 98%.

A Figura 24 revela os resultados deste índice e o tipo de risco de mobilização. Os resultados deste índice indicam um baixo risco de mobilização de Zn dos sedimentos estuarinos do Rio Jaguaribe, apresentando maiores valores na estação chuvosa. O Ba, por sua vez, apresentou, um maior nível de risco de mobilização variando de um risco médio à muito alto. Durante a estação

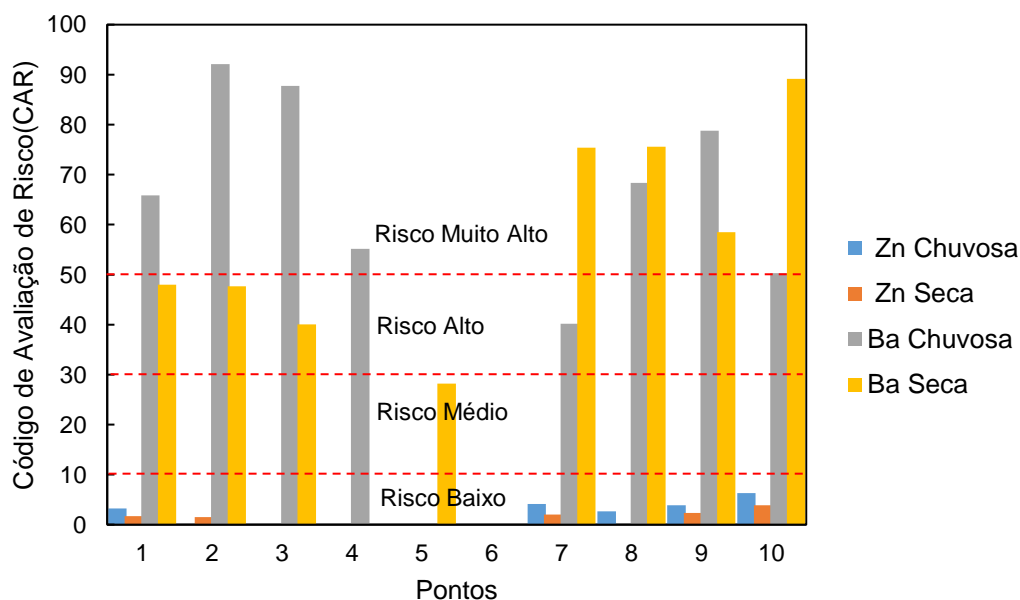
chuvosa, no canal principal foram encontrados os maiores riscos para o Ba, já nos canais secundários, os maiores valores foram na estação seca.

Tabela 19 – Valores do código de valiação de risco(CAR) do Zn e Ba nos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)

Pontos	Zn		Ba	
	Chuvosa	Seca	Chuvosa	Seca
1	3,2	1,7	65,8	48,0
2	–	1,5	92,1	47,6
3	–	–	87,8	40,0
4	–	–	55,2	–
5	–	–	–	28,2
6	–	–	–	–
7	4,1	2,0	40,2	75,4
8	2,6	–	68,4	75,6
9	3,9	2,3	78,8	58,5
10	6,3	3,9	50,3	89,1

Fonte:o autor. Elaborado pelo autor.

Figura 24 – Código de avaliação de risco de mobilidade (CARM) do Zn e Ba nos sedimentos superficiais do canal principal e secundários do estuário do rio Jaguaribe na estação chuvosa (março/2016) e seca (dezembro/2016)



Fonte:o autor. Elaborado pelo autor.

Os valores apresentados indicam um risco potencial de mobilização do Ba a partir de sedimentos em toda a região de estudo comparando-se com os outros metais. As fontes de bário para os oceanos são as entradas fluviais e as

emanações das hidrotermais das cadeias meso-oceânicas. Embora seja desconhecida a capacidade da extensão das influências das plumas das hidrotermais para todos os oceanos, é reconhecido que os aportes de bário por estas duas fontes são muito semelhantes. O bário é um elemento com baixo potencial de ionização, fazendo com que tenha tendência a permanecer em solução independentemente do pH da água (Chester, 1990). Desta forma, o CAR mais elevado para o bário deve estar espelhando as propriedades intrínsecas ao elemento no ambiente estuarino do rio Jaguaribe fortemente dominado por marés como observado neste estudo, uma vez que nenhum outro índice apontou para a contaminação dos sedimentos por bário.

8 CONCLUSÕES

Os parâmetros hidroquímicos mostraram que o estuário do rio Jaguaribe está dominado por condições tipicamente marinhas. Durante a estação seca, observou-se um comportamento característico de estuário inverso. As correlações geoquímicas mostraram que os altos valores de salinidade no estuário superior podem não estar diretamente ligado a intrusão de águas marinhas, mas sim a processos de evaporação de águas fluviais represadas como observado em outros estudos realizados na região.

A distribuição de metais nos sedimentos do estuário do rio Jaguaribe mostrou ser resultado de um conjunto de fatores físico-químicos e hidrodinâmicos relacionados com os diversos carreadores geoquímicos. Não houve diferenças significativas das concentrações dos metais entre as estações. No canal principal, os teores de Cu, Zn, Al diminuíram em direção ao mar, já a concentração do Ba apresentou uma tendência contrária na estação seca. Nos canais secundários, as maiores concentrações para Cu, Zn, Al foram obtidas no canal do Cumbe, muito provavelmente refletindo a influência da carcinicultura que promove a erosão de solos e descartes de efluentes ricos em material fino que promove a siltagem das raízes do mangue, promovendo a morte do manguezal. O Ba apresentou maiores valores no canal do Amor, próximo a região da foz.

As correlações geoquímicas indicaram que os metais Cu, Zn, Al apresentaram uma origem e mecanismos de transporte semelhantes ao longo do estuário. A razão C:N indicou que a matéria orgânica é de origem pedogênica e atua como a principal controladora do comportamento geoquímico dos metais Cu, Zn e Al dentre as variáveis avaliadas. O teor de Ba nos sedimentos, por sua vez, apresentou origem e mecanismos de transporte diferente que podem estar relacionados a sua alta solubilidade em águas marinhas.

A extração sequencial de metais aplicada neste trabalho, permitiu a estimativa do comportamento geoquímico dos elementos e, conseqüentemente, o risco sobre sua mobilidade. A distribuição das frações geoquímicas dos metais Cu, Zn e Al ao longo do estuário foi similar e, majoritariamente, os metais foram associados a fração residual, indicando que os metais possuem origens e mecanismos de deposição semelhantes ao longo de todo o estuário.

Os percentuais em frações mais lábeis (matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês, carbonatos) indicam que a origem derivada de fontes antropogênicas foi menor que a das fontes naturais, apresentando baixa mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade, entretanto apontam para regiões fontes de metais como o canal do Cumbe e áreas do estuário superior.

No que concerne ao Ba, este elemento mostrou-se associado as cinco fases geoquímicas, sendo o elemento que apresentou uma ampla variabilidade das frações entre os pontos e estações climáticas, com maiores concentrações na fração ligada aos carbonatos.

O método comparativo de avaliação de poluição com base nas concentrações dos GQSs revelou que os efeitos biológicos adversos não são prováveis de ocorrer na zona estuarina, o que foi corroborado pelos menores percentuais nas frações mais lábeis dos metais. No entanto, testes ecotoxicológicos são necessários para confirmar tais resultados.

Dentre os métodos quantitativos de avaliação de poluição aplicados, o fator de enriquecimento mostrou-se ser mais adequado que o índice de geoacumulação, que apresentou valores possivelmente superestimados pela falta de uma normalização das concentrações dos metais para compensar uma possível variabilidade granulométrica. O fator de enriquecimento apresentou nenhum ou pouco enriquecimento associado às fontes naturais, confirmado pelos altos percentuais na fração residual dos metais.

A avaliação de risco baseada nas frações trocável e carbonática mostrou ser adequada para o zinco que apresentou um risco baixo de mobilidade, corroborando com os maiores fatores de enriquecimento. No entanto para o bário, o alto risco potencial de mobilização revelado pelo índice, pode estar refletindo as propriedades intrínsecas ao elemento no ambiente estuarino do rio Jaguaribe, já que nenhum dos métodos indicou contaminação para este elemento.

REFERÊNCIAS

ABRAHIM, G. M. S.; PARKER, R. J. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. **Environmental Monitoring And Assessment**, [s.l.], v. 136, n. 1-3, p.227-238, mar. 2007.

ABREU, I. M. **Distribuição geoquímica de carbono, nitrogênio e fósforo em sedimentos estuarinos do Rio Jaguaribe, CE**. 2004. 95f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE. 2004.

ABREU, I. M. et al. Ecological risk evaluation of sediment metals in a tropical Eutrophic Bay, Guanabara Bay, Southeast Atlantic. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 109, n. 1, p.435-445, ago. 2016.

AGUIAR, J. E. **Geoquímica de metais-traço em sedimentos superficiais nos estuários dos rios Ceará e Pacoti, CE**. 2005. 64 f. Monografia (Graduação em Geologia). Universidade Federal do Ceará, Departamento de Geologia, Fortaleza-CE, 2005.

AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traços em sedimentos da plataforma continental do Ceará. **Geochimica Brasiliensis**. v. 21, p. 304-323, dez. 2007.

AGUIAR, J. E. et al. The geostatistics of the metal concentrations in sediments from the eastern Brazilian continental shelf in areas of gas and oil production. **Journal of South American Earth Sciences**, [s.l.], v. 51, p.91-104, abr. 2014.

AHNSTROM, Z. S.; PARKER, D. R. Development and Assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society of America Journal**, [s.l.], v. 63, p. 1650-1658, nov./dez. 1999.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). **Toxicological Profile for Barium and Barium Compounds**. U.S. Department of Health and Human Services. 2007. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp24.pdf>> Acesso em: 21 jan. 2018.

BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction? **The Analyst**, [s.l.], v. 133, n. 1, p.25-46, 2008.

BAPTISTA NETO, J. A. et al. Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Geology**, [s.l.], v. 49, n. 7, p.1051-1063, mar. 2006.

BARBOSA, I. C. C. et al. Chemical Composition of the Bragantino Estuary Mangrove Sediment (PA) – Brazil. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 7, n. 4, p.1087-1101, 2015.

BASARAN, A. K.; AKSU, M.; EGEMEN, O. Impacts of the fish farms on the water column nutrient concentrations and accumulation of heavy metals in the sediments in the eastern Aegean Sea (Turkey). **Environmental Monitoring and Assessment**, [s.l.], v. 162, n. 1-4, p.439-45, fev. 2009.

BELTRÁN, R. et al. Heavy metal mobility assessment in sediments from the Odiel River (Iberian Pyritic Belt) using sequential extraction. **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v. 61, n. 7, p.1493-1503, fev. 2010.

SANTOS-BERMEJO, J. C.; BELTRÁN, R.; GÓMEZ-ARIZA, J. I. Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain). **Environment International**, [s.l.], v. 29, n. 1, p.69-77, abr. 2003.

BIANCHI, T. S. Biogeochemistry of estuaries. **Oxford University Press Inc.** 706 p., 2007.

BONNAIL, E. et al. Metal contamination and fractionation in sediments from the lower basin of the Vale do Ribeira (SE, Brazil). **Environmental Monitoring and Assessment**, [S.l.], v. 189, n. 6, p. 189-245, mai. 2017.

BOTWE, B. O. et al. Metal distribution and fractionation in surface sediments of coastal Tema Harbour (Ghana) and its ecological implications. **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v. 76, n. 15, p. 327-345, jul. 2017.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE(CONAMA). Resolução nº 454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional e revoga as Resoluções nº 344 de 2004 e nº 421 de 2010. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, n 216, p. 66, 08 nov. 2012. Seção 1.

BUCHMAN, M. F. **NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA HAZMAT Report 99-1**. Seattle WA, Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 12 p., 1999.

BUGGY, C. J.; TOBIN, J. M. Seasonal and spatial distribution of metals in surface sediment of an urban estuary. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 155, n. 2, p.308-319, set. 2008.

CANUTO, F. A. B. et al. Mobility and ecological risk assessment of trace metals in polluted estuarine sediments using a sequential extraction scheme. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s.l.], v. 185, n. 7, p.6173-6185, dez. 2012.

CARVALHO, A. C. O. et al. Air-sea CO₂ fluxes for the Brazilian northeast continental shelf in a climatic transition region. **Journal of Marine Systems**, [s.l.], v. 173, p.70-80, set. 2017.

CASALINO, C. E. et al. Total and fractionation metal contents obtained with sequential extraction procedures in a sediment core from Terra Nova Bay, West Antarctica. **Antarctic Science**, [s.l.], v. 25, n. 01, p.83-98, out. 2012.

CAUWET, G. Influence of sedimentological features on the distribution of trace metals in marine sediments. **Marine Chemistry**, [s.l.], v. 22, n. 2-4, p.221-234, dez. 1987.

CAVALCANTE, M. S. **Transporte de carbono orgânico dissolvido no estuário do rio Jaguaribe sob clima semiárido**. 2015. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais). Instituto de Ciências do Mar, LABOMAR, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2015.

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life**. Winnipeg – Canadá, 2001

CEARÁ, A. L. **Caderno regional da sub-bacia do Baixo Jaguaribe**. Fortaleza: INESP, 2009. p. 104. Disponível em: <<https://portal.cogerh.com.br/downloads/category/83-pacto-das-aguas-plano-estrategico.html?download=268:bacia-do-baixo-jaguaribe>> Acesso 01 fev. 2018.

CHAKRABORTY, P. et al. Organic matter — A key factor in controlling mercury distribution in estuarine sediment. **Marine Chemistry**, [s.l.], v. 173, p.302-309, jul. 2015.

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

CHAPMAN, P. M. Determining when contamination is pollution — Weight of evidence determinations for sediments and effluents. **Environment International**, [s.l.], v. 33, n. 4, p.492-501, maio 2007.

CHAPMAN, P. M.; WANG, F.; CAEIRO, S. S. Assessing and managing sediment contamination in transitional waters. **Environment International**, [s.l.], v. 55, p.71-91, maio 2013.

CHARETTE, M. A.; SHOLKOVITZ, E. R. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 2. Geochemistry of the pore water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v. 70, n. 4, p.811-826, fev. 2006.

CHAUDHURI, P.; NATH, B.; BIRCH, G. Accumulation of trace metals in grey mangrove *Avicennia marina* fine nutritive roots: The role of rhizosphere processes. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 79, n. 1-2, p.284-292, fev. 2014.

CHEN, C.; KANDASAMY, S. Evaluation of elemental enrichments in surface sediments off southwestern Taiwan. **Environmental Geology**, [s.l.], v. 54, n. 6, p.1333-1346, jul. 2007.

CHEN, H. et al. Assessment of heavy metal contamination in the surface sediments: A reexamination into the offshore environment in China. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 113, n. 1-2, p.132-140, dez. 2016.

CHEN, B. et al. Spatio-temporal distribution and environmental risk of sedimentary heavy metals in the Yangtze River Estuary and its adjacent areas. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 116, n. 1-2, p.469-478, mar. 2017.a

CHEN, W.; WANG, W.; TAN, Q. Revealing the complex effects of salinity on copper toxicity in an estuarine clam *Potamocorbula laevis* with a toxicokinetic-toxicodynamic model. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 222, p.323-330, mar. 2017.b

CHESTER, R. **Marine Geochemistry**. London, Unwin Hyman Ltd, 1990.

COBELO-GARCÍA, A.; PREGO, R. Land inputs, behaviour and contamination levels of copper in a ria estuary (NW Spain). **Marine Environmental Research**, [s.l.], v. 56, n. 3, p.403-422, set. 2003.

CORDEIRO, R. C. et al. Geochemical fractionation of metals and semimetals in surface sediments from tropical impacted estuary (Guanabara Bay, Brazil). **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v. 74, n. 2, p.1363-1378, 19 fev. 2015.

CORINGA, J. do E. S. et al. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. **Acta Amazonica**, [s.l.], v. 46, n. 2, p.161-174, jun. 2016.

COSTA, B. G. B et al. Mercury Distribution in a Mangrove Tidal Creek Affected by Intensive Shrimp Farming. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 90, p. 537-541, 2013.

COSTA, B. G. B.; LACERDA, L. D. Mercury (Hg) in fish consumed by the local population of the Jaguaribe River lower basin, Northeast Brazil. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 21, n. 23, p.13335-13341, ago. 2014.

CUCULIĆ, V. et al. Natural and anthropogenic sources of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in seawater and sediment of Mljet National Park, Croatia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, [s.l.], v. 81, n. 3, p.311-320, fev. 2009.

DIAS, F. J. S. **Avaliação da descarga e geoquímica do material em suspensão no estuário do rio Jaguaribe – CE**. 2005. 107p. Monografia (Graduação em Geologia). Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE, 2005.

DIAS F. J. S.; MARINS, R. V.; MAIA, L. P. Avaliação da hidroquímica e tempo de residência no estuário do rio Jaguaribe, CE. *In: Anais da 57ª Reunião Anual da SBPC*, Fortaleza, jul. 2005a

DIAS, F. J. S.; MARINS, R. V.; MAIA, L. P. Modelo de funcionamento hidrológico para o estuário do rio Jaguaribe – CE. *In: X Congresso Brasileiro de Limnologia, 2005, Ilhéus – Ba*. *In: CD-ROOM Anais do X Congresso Brasileiro de Limnologia*. São Paulo: Sociedade Brasileira de Limnologia. 2005b

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**, v. 21, n. 4, p. 377-385, 2009.

DIAS, F. J. S. et al. Dependência do tempo de residência da água no estuário do rio Jaguaribe (Ne, Brasil), em relação à entrada de águas marinhas e a descarga de água doce. *In*: Congresso Latino-Americano de Ciências do Mar, 12, 2007, Florianópolis. **Anais do XII Congresso Latino-Americano de Ciências do Mar – XII COLACMAR**. Florianópolis: Centro Sul, 2007. CD-ROM.

DIAS, F. J. S.; CASTRO, B. M.; LACERDA, L. D. Continental shelf water masses off the Jaguaribe River (4S), northeastern Brazil. **Continental Shelf Research**, [s.l.], v. 66, p.123-135, set. 2013.

DIAS, F. J. S. et al. Physical characteristics and discharges of suspended particulate matter at the continent-ocean interface in an estuary located in a semiarid region in northeastern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, [s.l.], v. 180, p.258-274, out. 2016.

DUNG, T. T. T. et al. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Bio/technology**, [s.l.], v. 12, n. 4, p.335-353, mai. 2013.

DUODU, G. O.; GOONETILLEKE, A.; AYOKO, G. A. Potential bioavailability assessment, source apportionment and ecological risk of heavy metals in the sediment of Brisbane River estuary, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 117, n. 1-2, p. 523-531, abr. 2017.

ELLIOTT, M.; MCLUSKY, D. S. The Need for Definitions in Understanding Estuaries. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, [s.l.], v. 55, n. 6, p.815-827, dez. 2002.

ESCHRIQUE, S. A.; MARINS, R. V.; CHIOZZINI, V. G.; BRAGA, E. S. Alteration of Dissolved Nitrogen Forms in Brazilian Estuaries and Its Relation to the Anthropogeni Influence. *In*: Juan F. Gallardo Lancho. (Org.). **Procesos Geoquímicos Superficiales en Iberoamérica**. 1ed.Salamanca: Nueva Graficesa, S.L., p. 165-178. 2014

FERNANDES, M. C.; NAYAK, G. N. Speciation of metals and their distribution in tropical estuarine mudflat sediments, southwest coast of India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s.l.], v. 122, p.68-75, dez. 2015.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. **Journal of Environmental Monitoring**, [s.l.], v. 4, n. 6, p.823-857, out. 2002.

FLOREA, A.; BÜSSELBERG, D. Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds. **Biometals**, [s.l.], v. 19, n. 4, p.419–427, ago. 2006.

FONSECA, E. F.; BAPTISTA NETO, J. A.; SILVA, C. G. Heavy metal accumulation in mangrove sediments surrounding a large waste reservoir of a

local metallurgical plant, Sepetiba Bay, SE, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v. 70, n. 2, p.643-650, dez. 2012.

FORSTNER, U; WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. Springer-Verlag, Berlin, 1983.

FUNCEME. Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. **Calendário das chuvas no estado do Ceará. Governo do Estado do Ceará. 2016** Disponível em: <<http://www.funceme.br/app/calendario/produto/regioes/media/mensal>> Acesso em 05 abr. 2018.

GAO, L. et al. Bioavailability and toxicity of trace metals (Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn) in sediment cores from the shima river, south china. **Chemosphere**, [s.l.], v. 192, p. 31-42, fev. 2018.

GARLIPP, A. B. **Variação espacial e sazonal dos elementos maiores e traços no estuário do rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e sensoriamento remoto**. 2006. 205 f. Tese (Doutorado). Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2006.

GENSEMER, R. W. et al. Evaluating the effects of pH, hardness, and dissolved organic carbon on the toxicity of aluminum to freshwater aquatic organisms under circumneutral conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [s.l.], v. 37, n. 1, p. 49-60, dez. 2017.

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

GODOY, M. D. P. **Mudanças na sedimentação no estuário do rio Jaguaribe (CE) devido às mudanças nos usos do solo**. 2011. 78p. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais). Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2011.

GODOY, M. D. P.; LACERDA, L. D. Mangroves Response to Climate Change: A Review of Recent Findings on Mangrove Extension and Distribution. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, [s.l.], v. 87, n. 2, p.651-667, jun. 2015.

GONNEEA, M. E.; P., A. Phase associations of barium in marine sediments. **Marine Chemistry**, [s.l.], v. 100, n. 1-2, p.124-135, jun. 2006.

HERUT, B.; SANDLER, A. Normalization methods for pollutants in marine sediment: review and recommendations for the Mediterranean. **IOLR Report H18 Submitted to UNEP/MAP**. 23p. 2006

HU, J. et al. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in sediments of the subtropical Pearl River estuary and adjacent shelf, Southern China. **Marine Chemistry**, [s.l.], v. 98, n. 2-4, p.274-285, fev. 2006.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **ARACATI(CE): PANORAMA**. 2017. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ce/aracati/panorama>>. Acesso em: 28 jan. 2018.

ISLAM, Md. S. et al. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. **Ecological Indicators**, [s.l.], v. 48, p.282-291, jan. 2015.

JESUS, H. C. et al. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória–ES. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 378-386, jun. 2004.

Jl, Zhen–gang. **Hydrodynamics and water quality: modeling rives, lakes, and estuaries**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. 703 p.

JONES, B.; BOLAM, T. Copper speciation survey from UK marinas, harbours and estuaries. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 54, n. 8, p.1127–1138, ago. 2007.

KERSTEN, M.; FORSTNER, U. Chemical Fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. **Water Science and Technology**, Plymouth, v. 18, jan. 1986. p. 121-130.

KHAN, Md. B. et al. Harmful Elements in Estuarine and Coastal Systems. **PHEs, Environment and Human Health**, [s.l.], p.37-83, 2014.

KIBRIA, G.; LAU, T. C.; WU, R. Innovative ‘Artificial Mussels’ technology for assessing spatial and temporal distribution of metals in Goulburn–Murray catchments waterways, Victoria, Australia: Effects of climate variability (dry vs. wet years). **Environment International**, [s.l.], v. 50, p.38-46, dez. 2012.

LACERDA, L. D. Trace metals biogeochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystems. **ISME Mangrove Ecosystems Occasional Papers**, v. 2, p. 1-61, 1998.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V.; VAISMAN, A. G.; MAIA, S. R. R.; AGUIAR, J. E.; DIAS, F. J. S. Contaminação por metais pesados nas bacias inferiores dos Rios Curimataú e Açu (RN) e Rio Jaguaribe (CE). **Sociedade Internacional par Ecossistemas de manguezal do Brasil**; Instituto de Ciências do Mar, Associação Brasileira de Criadores de Camarão, Fortaleza, 63 p. 2004.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, [s.l.], v. 20, p. 123-135, 2006.

LACERDA, L. D.; SANTOS, J. A.; MADRID, R. M. Copper emission factors from intensive shrimp aquaculture. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 52, n. 12, p.1823-1826, dez. 2006.

LACERDA L. D.; SANTOS J. A.; LOPES D. V. Fate of copper in intensive shrimp farms: bioaccumulation and deposition in pond sediments. **Brazilian Journal of Biology**, [s.l.], v. 69, p.851-858, 2009.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V.; CAVALCANTE, M. S. Mercury mobilization due to global climate and regional land use changes in the Jaguaribe River Estuary, ne Brazil. p. 333–344. En: Botello A.V., S.Villanueva, J. Gutiérrez y J.L. Rojas Galaviz (eds.). **Vulnerabilidade de las zonas costeras de Latinoamérica al cambio climático**. ujat, unam, uac. 476 p. 2017.

LA COLLA, N. S. et al. Dissolved and particulate metals dynamics in a human impacted estuary from the SW Atlantic. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, [s.l.], v. 166, p.45-55, dez. 2015.

LEVIN, L. A. et al. The Function of Marine Critical Transition Zones and the Importance of Sediment Biodiversity. **Ecosystems**, [s.l.], v. 4, n. 5, p.430–451, ago. 2001.

LI, F. et al. Distribution and risk assessment of trace metals in sediments from Yangtze River estuary and Hangzhou Bay, China. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.855–866, 24 out. 2017.a

LI, H. et al. Baseline survey of sediments and marine organisms in Liaohe Estuary: Heavy metals, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 114, n. 1, p.555–563, jan. 2017.b

LI, H. et al. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in the seawater and sediment of Yalujiang Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 117, n. 1–2, p.499–506, abr. 2017.c

LIMA, E. de A. M. **Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do rio Botafogo, Pernambuco**. 2008. 205 f. Tese (Doutorado). Pós-Graduação em Geociências. Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal do Pernambuco; Recife-PE, 2008.

LIMA, M. W. et al. Distribuição Espaço–Temporal dos Metais Ba, Na, K, Mn e Ca nos Sedimentos de Fundo do Estuário Furo da Laura, Amazônia Oriental, Brasil. **Boletim Técnico Científico do Cepnor**, [s.l.], v. 15, n. 1, p.15-22, 31 dez. 2015.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino da química. **Química Nova na Escola**, [s.l.], v. 33, p.199-205, nov. 2011.

LIN, Y. et al. Multivariate analysis of heavy metal contaminations in seawater and sediments from a heavily industrialized harbor in Southern Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 76, n. 1-2, p.266-275, nov. 2013.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; SMITH, S. L.; CALDER, F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, [s.l.], v. 19, n. 1, p. 81-97, 1995.

LORING, D. H. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. **Ices Journal of Marine Science**, [s.l.], v. 48, n. 1, p.101-115, mai. 1991.

LU, Y.; ALLEN, H. Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM)—link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. **Water Research**, [s.l.], v. 36, n. 20, p.5083-5101, dez. 2002.

LUAN, H.; VADAS, T. M. Size characterization of dissolved metals and organic matter in source waters to streams in developed landscapes. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 197, p.76-83, fev. 2015.

LUIZ–SILVA, W. et al. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos–Cubatão (SP). **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 256-263, abr. 2006

MACHADO, A. A. de S. et al. Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 541, p.268-281, jan. 2016.

MAGESH, N. S. et al. Trace element contamination in the estuarine sediments along Tuticorin coast – Gulf of Mannar, southeast coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 73, n. 1, p.355-361, ago. 2013.

MAO, L. et al. Source-oriented variation in trace metal distribution and fractionation in sediments from developing aquaculture area—A case study in south Hangzhou bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 125, n. 1-2, p.389-398, dez. 2017.

MARCOVECCHIO, J.; FERRER, L. Distribution and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Bahía Blanca estuary, Argentina. **Journal of coastal research**, West Palm Beach, Florida, v. 21, n. 4, p. 826-834, jul. 2005.

MARINS, R. V. et al. Efeitos da açudagem no rio Jaguaribe. **Revista Ciência Hoje**, [s.l.], v.33, p. 66-70, 2003.

MARINS, R. V. et al. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. **Química Nova**, [s.l.], v. 27, n. 5, p.763-770, 2004.

MARINS, R. V. et al. Anthropogenic sources and distribution of phosphorus in sediments from the Jaguaribe River estuary, NE, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, [s.l.], vol. 71, no. 3, p. 673-678, 2011.

MARQUES, J. S. J. et al. Geoquímica de Metais em Sedimentos da Zona Estuarina do Complexo Industrial Porto de Suape, PE – Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, [s.l.], v. 11, n. 4, p.379-387, dez. 2011.

MARTINEZ-GARCIA, E. et al. Effect of sediment grain size and bioturbation on decomposition of organic matter from aquaculture. **Biogeochemistry**, [s.l.], v. 125, n. 1, p.133-148, jun. 2015.

MCLUSKY, D. S.; ELLIOTT, M. **The Estuarine Ecosystem: Ecology, Threats and Management**. Third ed. Oxford University Press, Oxford. 2004.

MEIRE, P. et al. The Scheldt estuary: a description of a changing ecosystem. **Hydrobiologia**, [s.l.], v. 540, n. 1-3, p.1-11, maio 2005.

MENDIGUCHÍA, C. et al. Preliminary investigation on the enrichment of heavy metals in marine sediments originated from intensive aquaculture effluents. **Aquaculture**, [s.l.], v. 254, n. 1-4, p.317-325, abr. 2006.

MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. S. **Matéria orgânica do solo: métodos de análises**. Universidade Federal Viçosa, Viçosa–MG, 2005.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, [s.l.], v. 27, p. 213-250, 1997.

MIGUENS, F. C. et al. Analytical Microscopy as a Tool in Sediments Study. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 3, n. 2, p.60-67, 2011.

MIL-HOMENS, M. et al. Major factors influencing the elemental composition of surface estuarine sediments: The case of 15 estuaries in portugal. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 84, n. 1-2, p. 135-146, jul. 2014.

MILLER, J. N.; MILLER J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. Sixth ed. Pearson Education Limited, v.46, 2010.

MIOLA, B.; MORAIS, J. O.; PINHEIRO, L. de S. Trace metal concentrations in tropical mangrove sediments, NE Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 102, n. 1, p.206-209, jan. 2016.

MIRLEAN, N.; ANDRUS, V. E.; BAISCH, P. Mercury pollution sources in sediments of Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 46, n. 3, p.331-334, mar. 2003.

MONDAL, P. et al. Seasonal assessment of trace element contamination in intertidal sediments of the meso–macrotidal Hooghly (Ganges) River Estuary with a note on mercury speciation. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 127, p.117-130, fev. 2018.

MONTEIRO, A. S. C. et al. Towards field trace metal speciation using electroanalytical techniques and tangential ultrafiltration. **Talanta**, [s.l.], v. 152, p.112-118, maio 2016.

MORILLO, J.; USERO, J.; GRACIA, I. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of spain. **Chemosphere**, [s.l.], v. 55, n. 3, p. 431-442, mai. 2004.

NAJAMUDDIN et al. Seasonal distribution and geochemical fractionation of heavy metals from surface sediment in a tropical estuary of Jeneberang River, Indonesia. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 111, n. 1–2, p.456–462, out. 2016.

NASR, S. M. et al. Chemical Fractionation of Aluminium in the Sediments of El-Burullus Lagoon of Nile Delta, Egypt. **Geochemistry International**, [s.l.], v. 56, n. 2, p.182-188, fev. 2018.

NEMATI, K.; BAKAR, N. K. A.; ABAS, M. R. Investigation of heavy metals mobility in shrimp aquaculture sludge—Comparison of two sequential extraction procedures. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 91, n. 2, p.227-231, mar. 2009.

OKORO, Hussein K; FATOKI, Olalekan S. A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, [s.l.], v. 01, n. 1, p.1-9, 2012.

OLIVEIRA, R. C. B. de. **Investigação do comportamento geoquímico de metais-traços em solos e sedimentos da bacia inferior do rio Jaguaribe, nordeste do Brasil**. 2012.145 f. Tese (Doutorado). Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE, 2012.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático: Revisão. **Revista Virtual Química**, [s.l.] v. 2, n. 3, p.88-102, 30 jun. 2011.

OUYANG, Y. Simulating dynamic load of naturally occurring TOC from watershed into a river. **Water Research**, [s.l.], v. 37, n. 4, p. 823-832, fev. 2003.

PALLEIRO, L. et al. Metal fractionation in topsoils and bed sediments in the Mero River rural basin: Bioavailability and relationship with soil and sediment properties. **Catena**, [s.l.], v. 144, p.34-44, set. 2016.

PALLEIRO, L. et al. Aluminum fractionation in acidic soils and river sediments in the Upper Mero basin (Galicia, NW Spain). **Environmental Geochemistry and Health**, [s.l.], 24 mar. 2017.

PAN, K. et al. Sponges and sediments as monitoring tools of metal contamination in the eastern coast of the Red Sea, Saudi Arabia. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 62, n. 5, p.1140-1146, maio 2011.

PANTALENA, A. F.; MAIA, L. P. Marcas da ação antrópica na história ambiental do Rio Jaguaribe, Ceará, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, [s.l.], v. 14, n. 3, p.459-468, set. 2014.

PASSOS, E. de A. et al. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 96, n. 1, p.50-57, set. 2010.

PASSOS, E. de A. et al. Metal Fractionation in Sediments of the Sergipe River, Northeast, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 22, n. 5, p.828-835, 2011.

PAULA FILHO, F. J. **Distribuição e partição geoquímica do fósforo em sedimentos estuarinos do Rio Jaguaribe - CE**. 2004. 100 f. Dissertação

(Mestrado). Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza - CE, 2004.

PAULA FILHO, F. J. et al. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 91, n. 2, p.424-428, fev. 2015.

PAULA, D. P.; MORAIS, J. O.; PINHEIRO, L. S. Análise geoambiental do estuário do rio Jaguaribe–CE: tensores naturais e antrópicos. **VI Simpósio Nacional de Geomorfologia**, Goiânia, set. 2006.

PEARSON, H. B. C. et al. Predicting Copper Speciation in Estuarine Waters—Is Dissolved Organic Carbon a Good Proxy for the Presence of Organic Ligands? **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 51, n. 4, p.2206-2216, jan. 2017.

PEJMAN, A. et al. Fractionation of heavy metals in sediments and assessment of their availability risk: A case study in the northwestern of Persian Gulf. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 114, n. 2, p.881-887, jan. 2017.

PELLETIER, M. C. et al. Can sediment total organic carbon and grain size be used to diagnose organic enrichment in estuaries? **Environmental Toxicology and Chemistry**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.538–547, 29 dez. 2010.

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, [s.l.], v. 46, p.449-455, 1998.

REIMANN, C.; CARITAT, P. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 337, n. 1-3, p.91-107, jan. 2005.

REIS, P. A.; ANTUNES, J. C.; ALMEIDA, C. M. R. Metal levels in sediments from the Minho estuary salt marsh: a metal clean area? **Environmental Monitoring And Assessment**, [s.l.], v. 159, n. 1-4, p.191-205, 21 nov. 2008.

REITERMAJER, D.; CELINO, J. J.; QUEIROZ, A. F. de S. Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Sauípe River Estuary, north seashore of the Bahia State, Brazil. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 99, n. 2, p.400-405, nov. 2011.

SANTANA, L. M. B. M.; LOTUFO, L. V. C.; ABESSA, D. M. S. A contaminação antrópica e seus efeitos em três estuários do litoral do Ceará, nordeste do Brasil – Revisão. **Arquivo de Ciências do Mar**, Fortaleza, v. 48, n.2, p. 93-115, 2015.

SANTOLIN, C. V. A. et al. Distribution and environmental impact evaluation of metals in sediments from the Doce River Basin, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v. 74, n. 2, p.1235-1248, fev. 2015.

SANTOS, J. A. et al. Phosphorus partitioning in sediments from a tropical reservoir during a strong period of drought. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v. 23, n. 23, p.24237-24247, set. 2016.

SANTOS, J. A. **Determinação de Cu e Zn em fazendas produtoras de camarão do litoral leste do estado do Ceará.** 2005. 73 f. Dissertação (Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE, 2005.

SANTSCHI, P. H.; LENHART, J. J.; HONEYMAN, B. D. Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries: The role of natural organic matter. **Marine Chemistry**, [s.l.], n. 58, p.99-125, 1997.

SCHETTINI, C. A. F.; VALLE-LEVINSON, A.; TRUCCOLO, E. C. Circulation and transport in short, low-inflow estuaries under anthropogenic stresses. **Regional Studies in Marine Science**, [s.l.], v. 10, p.52-64, fev. 2017.

SCOULLOS M., BOTSOU F. Geochemical Processes of Trace Metals in Fresh-Saline Water Interfaces. The Cases of Louros and Acheloos Estuaries. In: Skoulikidis N., Dimitriou E., Karaouzas I. (eds) The Rivers of Greece. **The Handbook of Environmental Chemistry**, vol 59. Springer, Berlin, Heidelberg. 2016.

SEMACE. Reestruturação e atualização do mapeamento do projeto Zoneamento Ecológico-Econômico do Ceará – zona costeira e unidades de conservação costeiras – Relatório final de caracterização ambiental e dos mapeamentos / Superintendência Estadual do Meio Ambiente; GEOAMBIENTE – Fortaleza: 2016. Disponível:<<http://www.semace.ce.gov.br/wp-content/uploads/2016/12/RELAT%C3%93RIO-CARACTERIZA%C3%87%C3%83O-AMBIENTAL-E-DOS-MAPEAMENTOS.pdf>> Acesso em: 01 fev. 2018

SHAIKE, M. M.; NATH, B.; BIRCH, G. F. Partitioning of trace elements in contaminated estuarine sediments: The role of environmental settings. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s.l.], v. 110, p. 246-253, dez. 2014.

SILVA, A. R. F. da. **Fluxos CO₂ na interface ar-água do estuário do rio Jaguaribe(CE).** 2016. 67 f. Monografia (graduação em Oceanografia) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE, 2016.

SILVA, E. S. da. **Metais:** Gerenciamento da Toxicidade. São Paulo: Atheneu. BRASIL. Ministério da Saúde. Cap 7, p. 187-201. 2003.

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

SIMPSON, S. L. et al. Oxidation of acid-volatile sulfide in surface sediments increases the release and toxicity of copper to the benthic amphipod *Melita plumulosa*. **Chemosphere**, [s.l.], v. 88, n. 8, p.953-961, ago. 2012.

SKRABAL, S. A., DONAT, J. R., BURDIGE, D. J. Pore water distributions of dissolved copper and copper-complexing ligands in estuarine and coastal marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v. 64, n. 11, p. 1843-1857, jun. 2000.

SOLIMAN, N. F.; ZOKM, G. M. El; OKBAH, M. A. Risk assessment and chemical fractionation of selected elements in surface sediments from Lake Qarun, Egypt using modified BCR technique. **Chemosphere**, [s.l.], v. 191, p.262-271, jan. 2018.

SOUZA, I. S. de; SILVA, P. A. da. Geochemical and ecotoxicological evaluation of an estuarine sediment section at Pacoti river/CE, Brazil. **Holos**, [s.l.], v. 7, p.151-170, nov. 2016.

SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. **Environmental Geology** [s.l.], v. 39, n. 6, p. 611-627, 2000.

SUTHERLAND, T. F. et al. Distinguishing between natural and aquaculture-derived sediment concentrations of heavy metals in the Broughton Archipelago, British Columbia. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 54, n. 9, p.1451-1460, set. 2007.

TCHOUNWOU, P. B. et al. Heavy Metal Toxicity and the Environment. **Experientia Supplementum**, [s.l.], p.133-164, 2012.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 51, n. 7, p.844-851, jun. 1979.

THANH-NHO, N. et al. Trace metals partitioning between particulate and dissolved phases along a tropical mangrove estuary (Can Gio, Vietnam). **Chemosphere**, [s.l.], v. 196, p.311-322, abr. 2018.

TORO, P. P. V. et al. Impact of terrestrial mining and intensive agriculture in pollution of estuarine surface sediments: Spatial distribution of trace metals in the Gulf of Urabá, Colombia. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 111, n. 1-2, p.311-320, out. 2016.

TORRES, R. F. **Disponibilidade dos metais cobre e chumbo em um canal de maré receptor de efluentes de carcinicultura**. 2012. 134 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Fortaleza-CE, 2012.

TRAMONTE, K. M. et al. Geochemical behavior, environmental availability, and reconstruction of historical trends of Cu, Pb, and Zn in sediment cores of the Cananéia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 127, p.1-9, fev. 2018.

USEPA. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC. **Toxicological Review of zinc and compounds**: In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). 2006.

USEPA. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC. **Draft Aquatic Life Ambient Estuarine/Marine Water Quality Criteria for Copper**. 2016.

USEPA. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC. **Draft Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria for Aluminum in Freshwaters**. 2017.

VEGA, F. A.; WENG, L. Speciation of heavy metals in River Rhine. **Water Research**, [s.l.], v. 47, n. 1, p.363-372, jan. 2013.

WANDERLEY, C. V. A. et al. Evaluating Sedimentation Rates in the Estuary and Shelf Region of the Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s.l.], p.50-64, 2013.

WANG, S. F. et al. Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China. **Journal of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.23-31, 2010.

WANG, Z. et al. Assessment of metal contamination in coastal sediments of the Maluan Bay (China) using geochemical indices and multivariate statistical approaches. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 99, n. 1-2, p.43-53, out. 2015.

WANG, L. et al. Effects of fertilization practices on aluminum fractions and species in a wheat soil. **Journal of Soils and Sediments**, [s.l.], v. 16, n. 7, p.1933–1943, 17 fev. 2016.

WANG, W.; WANG, W. Phase partitioning of trace metals in a contaminated estuary influenced by industrial effluent discharge. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 214, p.35–44, jul. 2016.

WANG, W. et al. Size partitioning and mixing behavior of trace metals and dissolved organic matter in a South China estuary. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 603-604, p.434-444, dez. 2017.a

WANG, Y. et al. Distribution and source identification of trace metals in the sediment of Yellow River Estuary and the adjacent Laizhou Bay. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/b/c**, [s.l.], v. 97, p.62-70, fev. 2017.b

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, third ed. WILEY–VCH, Weinheim. 1999.

WEN, L.; WARNKEN, K. W.; SANTOSCHI, P. H. The role of organic carbon, iron, and aluminium oxyhydroxides as trace metal carriers: Comparison between the Trinity River and the Trinity River Estuary (Galveston Bay, Texas). **Marine Chemistry**, [s.l.], v. 112, n. 1-2, p.20-37, nov. 2008.

WHO (World Health Organization). 1990. Environmental Health Criteria 107: Barium. International Programme on Chemical Safety, Geneva. 121 pp. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc107.htm>> Acesso em 21 jan. 2018.

XAVIER, D de A.; BERRÊDO, J. F.; SILVEIRA, O. F. M. da; TAKIYAMA, L. R. Distribuição geoquímica (C, N E C/N) nos sedimentos de fundo do Rio Sucuriçu – AP, Brasil. *In: IV Congresso Argentino de Cuaterario y Geomorfologia; XII*

Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário; II Reunión Sobre el Cuaternario de América del Sur. 2009.

YOKOYAMA, H.; ABO, K.; ISHIHI, Y. Quantifying aquaculture-derived organic matter in the sediment in and around a coastal fish farm using stable carbon and nitrogen isotope ratios. **Aquaculture**, [s.l.], v. 254, n. 1-4, p.411-425, abr. 2006.

ZHANG, J.; LIU, C. I. Riverine Composition and Estuarine Geochemistry of Particulate Metals in China—Weathering Features, Anthropogenic Impact and Chemical Fluxes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, [s.l.], v. 54, n. 6, p.1051-1070, jun. 2002.

ZHANG, W. et al. Heavy metal pollution in sediments of a typical mariculture zone in South China. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 64, n. 4, p.712-720, abr. 2012.

ZHANG, C. et al. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. **Environment International**, [s.l.], v. 73, p.270-281, dez. 2014.

ZIMMERMAN, A. J.; WEINDORF, D. C. Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures. **International Journal of Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 2010, p.1-7, 2010.